UNED unidad didáctica

Bases Químicas del medio ambiente

M.ª del Pilar Cabildo Miranda
M.ª del Pilar Cornago Ramírez
Consuelo Escolástico León
Soledad Esteban Santos
Concepción López García
Dionisia Sanz del Castillo

Ciencias Ambientales

M.ª del Pilar Cabildo Miranda
M.ª del Pilar Cornago Ramírez
Consuelo Escolástico León
Soledad Esteban Santos
Concepción López García
Dionisia Sanz del Castillo

BASES QUÍMICAS DEL MEDIO AMBIENTE

UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACIÓN A DISTANCIA

BASES QUÍMICAS DEL MEDIO AMBIENTE

www.uned.es/publicaciones

ISBN electrónico: 978-84-362-6805-8

Edición digital: octubre de 2013

ÍNDICE

UNIDAD DIDÁCTICA III

PRÓLOGO

Hasta hace muy poco los avances tecnológicos se hicieron sin pensar en los impactos ambientales. Ahora, sin embargo, el mayor reto tecnológico es reconciliar la tecnología con las consecuencias ambientales. La supervivencia de la humanidad y del planeta que la sustenta necesita que la interacción entre Ciencia y Tecnología pase a ser una interacción tripartita entre Ciencia, Tecnología y Protección Ambiental, y cualquier intento serio para resolver problemas medioambientales implica un amplio uso de procesos y compuestos químicos. Por tanto, toda persona que quiera contribuir a mejorar el Medio Ambiente ha de tener un conocimiento básico de Química y sus aplicaciones.

La Química es la Ciencia de la Materia, por lo tanto trata de las cosas que rodean a la humanidad y con todos los aspectos de su medio ambiente. Las propiedades y procesos químicos son el eje central de la ciencia medioambiental. Una gran variedad de reacciones químicas ocurren en el agua, por ejemplo, reacciones ácido-base, reacciones de precipitación y reacciones de oxidación-reducción. Los fenómenos químicos atmosféricos se producen por procesos fotoquímicos y reacciones en cadena, y un gran número de procesos químicos orgánicos tienen lugar en la atmósfera. La geosfera, incluyendo el suelo, es el lugar de muchos procesos químicos particularmente aquellos que implican sólidos, y en la biosfera, obviamente, es donde se producen muchos procesos bioquímicos cruciales para el medio ambiente y donde se hacen patentes los efectos tóxicos de los compuestos.

La Química, por tanto, tiene un papel especial que jugar. En las décadas pasadas los procesos químicos han producido cantidades masivas de

una gran variedad de compuestos químicos que han dado a la humanidad una imprecedente calidad de vida, pero por ello se ha pagado un alto precio: la polución y la degradación medioambiental, pero no es menos cierto que únicamente a través de la Química es como se puede mejorar la calidad del Medio Ambiente.

Esta asignatura tiene como objetivo fundamental que el alumno alcance los conocimientos suficientes sobre los elementos químicos y sus combinaciones en cuanto a su comportamiento, para poder comprender la implicación existente entre la Química y el Medio Ambiente, orientando el estudio de los temas hacia la resolución activa de los diferentes problemas ambientales existentes en la actualidad, y que le permita tener una base química para profundizar en otros temas relacionados a lo largo de la carrera. Por ello, con el estudio de la asignatura se pretende:

— Deducir el comportamiento de los compuestos químicos en base a su estructura.

— Desarrollar una visión química del medio ambiente.

— Utilizar un lenguaje químico de los procesos medioambientales.

— Fomentar una actitud crítica frente al deterioro del Medio Ambiente.

Para ello, los contenidos del curso se han dividido en tres Unidades Didácticas. Cada una de las Unidades Didácticas está estructurada en cuatro Temas, para que el alumno vaya avanzando en su estudio de una forma gradual y distribuya los contenidos en el tiempo. Todos los temas, a su vez, constan de: un *sumario*, los *objetivos* que se pretenden conseguir, el *desarrollo* del propio tema y, además incorpora unos *ejercicios de autocomprobación* junto con las *soluciones* a los mismos, con el fin de que el alumno pueda *autoevaluarse* al finalizar el estudio de cada tema.

El texto es *autosuficiente* ya que se han seleccionado las reacciones más significativas para facilitar al alumno los conocimientos básicos que debe adquirir para ir profundizando en contenidos posteriores más avanzados. Aunque es recomendable que el alumno amplíe conocimientos con otros libros de texto más extensos y revistas especializadas para acostumbrarse a utilizar diversas fuentes de aprendizaje.

El Programa se ha enfocado, en los 7 primeros temas, en el estudio de los principales conceptos químicos como son la estructura de la materia y el enlace químico, los estados físicos de la materia; la termodinámica, equilibrio y cinética; el comportamiento de gases y de los compuestos en disolución; concepto de ácidos y bases; solubilidad y precipitación; reac-

ciones ácido-base y de oxidación-reducción, y una introducción a la química del carbono. En los temas del 8 al 12 se aplican los conocimientos adquiridos sobre las fuentes, reacciones, transporte y efectos de las especies químicas en el agua, en el suelo y en el aire, estudiando la influencia de los compuestos químicos en su interacción con el Medio Ambiente.

Con este libro las autoras esperamos poder transmitir al lector el sentimiento de conservación de nuestro bien más preciado: el Medio Ambiente, y aunque por motivos del propio contenido del libro se presente a una serie de productos químicos como algo negativo, las autoras queremos dejar constancia de que la gran mayoría de los compuestos químicos nos proporcionan muchos más beneficios que perjuicios, y la diferencia entre ambos será mucho más acusada en el futuro.

UNIDAD DIDÁCTICA I

Tema 1

ESTRUCTURA DE LA MATERIA
Y ENLACE QUÍMICO

Soledad Esteban Santos



Atomium (Bruselas, EXPO 1958)

SUMARIO

EL ÁTOMO EN INTERACCIÓN CON OTROS ÁTOMOS: ENLACES QUÍMICOS

OBJETIVOS

1. Conocer las bases experimentales y teóricas que condujeron a la formulación de la teoría atómica de Dalton.
2. Explicar las características, éxitos y limitaciones de los principales modelos atómicos.
3. Dado el número atómico de un elemento, representar su configuración electrónica y situarlo en el Sistema Periódico.
4. Conocida la configuración electrónica de un elemento, deducir a nivel cualitativo el valor relativo de sus propiedades periódicas más importantes.
5. Diferenciar las características más significativas de los distintos tipos de enlace.
6. Valorar el avance que supuso la aplicación de los métodos mecanocuánticos al estudio de la estructura de la materia.

1.1. INTRODUCCIÓN

El estudio de la materia en cuanto a su composición, propiedades y transformaciones es el objetivo de la Química. Pero todos estos aspectos no pueden comprenderse si no se conoce la estructura íntima de la materia, es decir, su **microestructura**. Y esto es precisamente lo que hace esta ciencia: analizar el mundo de las partículas constitutivas de la materia, cómo y cuáles son estas partículas, así como las fuerzas que las mantienen unidas constituyendo esa microestructura. Con estos datos se pueden identificar los distintos tipos de materia y justificar —e incluso deducir— sus propiedades y su comportamiento desde el punto de vista químico.

En este tema —que ha sido estructurado en cuatro grandes apartados— se hará una revisión de todos estos puntos, ya que constituyen la base de la que hay que partir para poder comprender gran parte de los contenidos abordados en el resto de los temas. El objetivo primordial ha sido el de proporcionar unas ideas generales sobre la constitución de la materia, incluyendo teorías, conceptos y términos esenciales para todo aquel estudioso de cualquier disciplina de áreas científicas.

Son aspectos fundamentales cuyo conocimiento resulta, pues, imprescindible y que, por esto mismo, ya han sido estudiados muchos de ellos durante los cursos de química de la enseñanza secundaria, si bien a un nivel más elemental. Por esta razón, aunque aquí se va a exponer una panorámica general de dichos aspectos, se tratarán de forma concisa y sin detenernos demasiado en cada uno de ellos. Por otra parte, sería imposible estudiarlos con mayor profundidad dadas las limitaciones a su extensión impuestas por la estructura misma del programa de esta asignatura.

TEORÍA ATÓMICA

1.2. ORÍGENES DE LA TEORÍA ATÓMICA

Ya desde la Antigüedad el hombre se cuestionó qué es la materia y cómo está constituida. O en otras palabras, cuál es su naturaleza. Y las primeras manifestaciones —al menos las que nos han llegado hasta el momento— son las de los filósofos griegos. Se trata de la llamada filosofía de la naturaleza, y una de las cuestiones básicas que se planteó era si la materia era **continua** o **discontinua**. Es decir, si la materia se podía dividir en partes más pequeñas hasta el infinito (la materia sería continua) o había un momento en que tras dividirla un cierto número de veces se llegaba a unas partículas muy pequeñas o **átomos**, que ya no podían dividirse más. Esos átomos eran, pues, indestructibles, indivisibles e inmutables. Esta teoría atomista fue propugnada ya en el siglo V a.C. por los griegos **Leucipo** y **Demócrito**, y recogida después por la escuela filosófica también griega de los epicúreos, cuyo continuador en el mundo romano fue **Lucrecio**. Sin embargo, **Aristóteles** no admite la existencia del átomo y supone que la materia era continua. Vence por mucho tiempo la filosofía aristotélica y se abandona la teoría de la discontinuidad de la materia durante toda la Edad Media. Y no será hasta más de dos mil años después, en el siglo XVII, cuando es de nuevo recogida por **Boyle** y por **Newton** como hipótesis para justificar el comportamiento de la materia. Es a principios del siglo XIX cuando esa hipótesis se convierte en una verdadera teoría gracias a **Dalton**. Este químico inglés construye la teoría atómica moderna para interpretar con ella una serie de datos experimentales, fruto de las investigaciones de muchos científicos, que fueron conduciendo a la formulación de unas leyes generales sobre el comportamiento de la materia. Son las llamadas leyes fundamentales de la química, debido a que son la base de la teoría atómica de Dalton.

1.2.1. Leyes fundamentales de las reacciones químicas

El primer paso trascendental en las investigaciones de la química fue el conocer las relaciones entre las cantidades de las sustancias que intervienen en una reacción; es decir, cuando se pasó de lo cualitativo a lo cuantitativo. Estas relaciones cuantitativas pueden referirse bien a la masa de esas sustancias (leyes ponderales) o bien a sus volúmenes cuando están en forma gaseosa (leyes volumétricas).

Ley de conservación de la masa (o de Lavoisier)

Algunos científicos habían observado en muchas reacciones que la masa de los productos obtenidos era igual a la masa de los reaccionantes. **Lavoisier**, en el siglo XVIII generaliza estas observaciones expresando que

«La materia ni se crea ni se destruye, sólo se transforma».

Por ejemplo, si se hacen reaccionar 2 g de hidrógeno con 16 g de oxígeno, se obtendrán 18 g de agua. Hoy en día se sabe que para las reacciones nucleares esta ley no es del todo exacta, pues habría que hablar de ley de conservación de masa-energía, pero en las reacciones ordinarias es totalmente válida.

Ley de las proporciones definidas (o de la composición constante o ley de Proust)

Se había comprobado en muchos experimentos que en cualquier muestra pura de un determinado compuesto los elementos que lo constituían estaban siempre presentes en la misma proporción en peso. Por ejemplo**, en el agua por cada gramo de hidrógeno hay 8 gramos de oxígeno (proporción 1/8), cualquiera que sea la procedencia del agua**. El francés Proust, en 1799, generaliza todos esos resultados en una ley:

«Cuando dos o más elementos se combinan para formar un compuesto determinado, lo hacen siempre en una relación ponderal constante, independientemente del proceso seguido para formar dicho compuesto».

Sin embargo, se han encontrado algunos compuestos sólidos, pertenecientes al tipo de semiconductores, que no cumplen esta ley, ya que su composición no es exactamente constante. Se les denomina **berthólidos** o no estequiométricos.

Ley de las proporciones múltiples (o de Dalton)

El químico sueco **Berzelius** había comprobado en múltiples ocasiones que algunos elementos podían combinarse entre sí para dar no sólo un único compuesto, sino dos o incluso más compuestos distintos. Por ejemplo, **32 g de azufre se combinaban con 48 g de oxígeno y daban un compuesto, pero también podían combinarse con 32 g de oxígeno y entonces se producía un compuesto diferente. La relación entre los pesos de oxígeno en esos dos compuestos era de 3 a 2**, respecti-

vamente. Con estos resultados, unidos a los suyos propios, **Dalton** enunció en 1804 la ley de las proporciones múltiples:

> *«Cuando dos elementos se combinan entre sí para formar más de un compuesto, los pesos del elemento que se combina con un peso fijo del otro están en la relación de números enteros pequeños».*

Ley de los volúmenes de combinación (o de Gay-Lussac)

El químico francés **Gay-Lussac** enuncia esta ley en 1805, como resultado de sus experimentos sobre reacciones en estado gaseoso (en este sentido es curioso resaltar el hecho de que en algunas ocasiones realizó estudios sobre los gases desde un globo aerostático). En esas reacciones medía los volúmenes de las sustancias gaseosas que reaccionaban y los de las que se producían, puesto que medir el volumen de un gas resultaba más fácil que pesarlo. Observó que:

> *«La relación de volúmenes de los gases que reaccionaban era de números enteros pequeños, y que los volúmenes gaseosos resultantes de la reacción guardaban una relación sencilla y constante con cada uno de los reaccionantes gaseosos (todos los volúmenes debían estar medidos a la misma presión y temperatura)».*

Por ejemplo, 2 litros de hidrógeno (gas) reaccionan con 1 litro de oxígeno (gas) para dar 2 litros de agua (en estado gaseoso): entonces ocurre **que volumen de agua/volumen de hidrógeno = 1/1 y volumen de agua/volumen de oxígeno = 2/1; y que volumen de hidrógeno/volumen de oxígeno = 2/1**.

1.3. TEORÍA ATÓMICA DE DALTON

La teoría atómica actual se debe a Dalton que la publica en 1808. Dalton reinterpreta las leyes ponderales que acabamos de exponer basándose en el concepto de **átomo**. Partiendo así de la idea de Demócrito de que la materia es discontinua, establece una serie de **postulados**:

> a) *Los elementos están formados por átomos, pequeñas partículas indivisibles que no pueden crearse ni destruirse;* b) *todos los átomos de un mismo elemento son exactamente iguales en su masa y en todas sus propiedades;* c) *los átomos de elementos diferentes tienen masa y propiedades distintas;* d) *dos o más átomos de distintos elementos pueden combinarse entre sí en una relación numérica sencilla y formar un compuesto, dando lugar a los «átomos» de ese compuesto, que serían iguales entre sí.*

Al ser los átomos indestructibles, durante una reacción permanecerían inalterados, variando únicamente la forma de agruparse. De esta manera, la masa de los átomos en cualquier reacción permanecerá constante (ley de la conservación de la masa). Como los «átomos» de los compuestos, o mejor dicho las moléculas, resultan de la combinación de varios átomos y cada uno tiene una masa constante, la composición final de un compuesto será siempre la misma (ley de las proporciones definidas). Y como al formarse una molécula se combinan átomos enteros, cuando se combinen átomos de un determinado elemento con átomos de otro elemento y formen más de un compuesto, los números de este último elemento serán distintos pero guardarán entre sí una relación de números enteros y pequeños (ley de las proporciones múltiples).

La genialidad de Dalton radica en que con su idea de átomo logra explicar esas tres leyes —o leyes ponderales— y con ellas las reacciones químicas. Además tuvo el acierto de asociar a los átomos la idea de **masa**. Pero la teoría de Dalton tuvo dos «fallos»: no era capaz de explicar la ley de Gay Lussac de los volúmenes de combinación de los gases. Y tampoco podía conocerse, partiendo únicamente de esa teoría, el número real de átomos de los que están formadas las moléculas.

Se trataba, pues, de una teoría que explicaba sólo en parte las leyes experimentales: era insuficiente, por lo que había bien que rechazarla o bien modificarla mediante nuevas hipótesis que fueran capaces de explicar todos los fenómenos observados al respecto. Esto último es lo que se consiguió mediante la hipótesis de Avogadro.

1.3.1. Hipótesis de Avogadro

El físico italiano **Avogadro** admite los postulados de la teoría atómica de Dalton, pero no sus ideas en cuanto a la composición de las moléculas. Supone que las reacciones ocurren entre números enteros de moléculas, con lo cual la relación entre las moléculas de los reactivos y de los productos serán números enteros sencillos. Como ésta también era la relación entre los volúmenes de los gases en las reacciones gaseosas (experimentos de Gay-Lussac), Avogadro, en 1811, establece la siguiente **hipótesis o principio**:

> *«Volúmenes iguales de gases, en idénticas condiciones de presión y temperatura, contienen igual número de moléculas».*

Es decir, hablar de volúmenes de gases equivale a hablar de moléculas. Por otra parte, Dalton había supuesto que las moléculas de los elementos gaseosos estaban constituidas por un solo átomo (H, O, N, Cl...) y que compuestos tan corrientes como el agua, amoníaco o cloruro de hidrógeno estaban formados por sólo dos átomos distintos (HO, NH, ClH...). Pero como con esas fórmulas no se podían explicar las relaciones volumétricas de Gay-Lussac, Avogadro supuso que las moléculas de hidrógeno, oxígeno, etc. eran diatómicas, y que las del agua, amoniaco, etc. no tenían por qué contener forzosamente sólo dos átomos. Así, con la fórmula para el agua de H_2O podía explicarse fácilmente la relación de volúmenes de combinación encontrada experimentalmente (ver apartado 1.2), según se muestra en la Figura 1.1. Por eso Avogadro es a quién se debe el concepto claro de lo que es una **molécula**, lo cual supuso un avance trascendental para el desarrollo de la Química. Esta hipótesis de Avogadro fue confirmada posteriormente de forma experimental, mediante la determinación correcta de masas moleculares de sustancias gaseosas, con lo cual se convirtió en una ley, la **ley de Avogadro.**

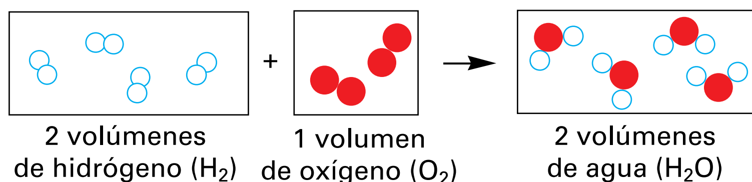


FIGURA 1.1. Reacción de formación de agua a partir de hidrógeno y oxígeno.

Llegado a este punto, es importante que tenga en cuenta los siguientes aspectos del lenguaje químico a fin de que pueda comprender todo lo tratado y lo que se tratará a continuación:

Sustancia: desde el punto de vista químico, es la clase de materia que posee composición definida e invariable y unas propiedades específicas con las que puede ser identificada (ej.: oxígeno, agua, hidrógeno, plata, sulfuro de carbono...).

Elemento: sustancia formada por un solo tipo de átomos y que no puede descomponerse en otras sustancias más simples (ej.: oxígeno, plata, hidrógeno, azufre...).

Compuesto: sustancia formada por átomos de dos o más elementos distintos unidos químicamente en proporciones definidas y que, por tanto, puede descomponerse en otras sustancias más simples (ej.: agua, sulfuro de carbono, óxido de plata...).

EL ÁTOMO AISLADO: ESTRUCTURA ATÓMICA

Hemos llegado a la conclusión de que la materia está constituida por unas partículas pequeñísimas, los átomos, que son indestructibles y que cada clase de los mismos posee una masa y unas características determinadas. Pero, **¿cómo son esos átomos por dentro?** O de otra manera, **¿cuál es su estructura?** Estas mismas preguntas se las plantearon los científicos del siglo XIX, una vez que la teoría atómica fuera aceptada por la comunidad científica de aquellos tiempos.

1.4. PARTÍCULAS FUNDAMENTALES: ELECTRÓN, PROTÓN Y NEUTRÓN

El siguiente paso en el conocimiento de la materia fue el descubrimiento de su naturaleza eléctrica. **Volta** con la construcción de su pila eléctrica y sobre todo **Faraday** con sus experimentos electrolíticos (alrededor de 1833) proporcionaron los primeros indicios de mayor trascendencia. Después, a través de experimentos realizados sobre descargas eléctricas en gases, se puso en evidencia la existencia de partículas subatómicas, las llamadas **partículas fundamentales**, de naturaleza eléctrica y que eran iguales en todos los átomos. El átomo no era, pues, indivisible, aunque en las reacciones químicas se conserve como tal (prescindiendo de la formación de iones), con excepción de las reacciones nucleares. Esos experimentos se realizaron en los denominados **tubos de descarga** o de **Crookes** (fundamento de las pantallas de televisión) y consisten en una ampolla de vidrio que contiene un gas «enrarecido» (es decir, a baja presión), provista de dos placas metálicas en sus extremos que actúan de electrodos (Fig. 1.2). Si a través de estos electrodos se hace pasar una corriente eléctrica de alto voltaje (de 5.000 a 10.000 voltios) no se observa nada en el interior del tubo. Pero, si mediante un sistema de vacío se extrae parte de ese gas, es decir, se disminuye su presión en el interior del tubo (del orden de 10^{-2} atm.), dicho gas comienza a emitir luz y conduce la corriente eléctrica.

Electrón

El físico inglés **Thomson** detectó en esos experimentos que aparecían unos rayos que se dirigían hacia el ánodo y que se originaban en el cátodo (o electrodo negativo), por lo que él los denominó **rayos catódicos**. Al chocar con el vidrio situado detrás del ánodo, hacían que aquél se iluminase. Se dio cuenta además de que estaban constituidos por partículas con carga negativa y, trabajando con distintos gases y con cátodos

de metales diferentes, comprobó que siempre la relación **e/m** (siendo **e** la carga eléctrica de cada una de esas partículas y **m** su masa) era siempre la misma en todos los metales y gases estudiados. Descubrió así, en 1897, la existencia de una partícula de carga negativa cuya presencia en toda la materia —es decir, en todos los átomos— era constante. Se trataba del **electrón** y Thomson no pudo determinar ni su masa ni su carga, sino sólo la relación entre ambas (e/m) mediante la acción simultánea sobre esos rayos de campos eléctricos y campos magnéticos (este es el fundamento del **espectrómetro de masas**, aparato con el que se determinan con enorme precisión las masas atómicas). Posteriormente sí pudo determinarse su carga ($1{,}6 \times 10^{-19}$ culombios) y su masa ($9{,}11 \times 10^{-28}$ g).

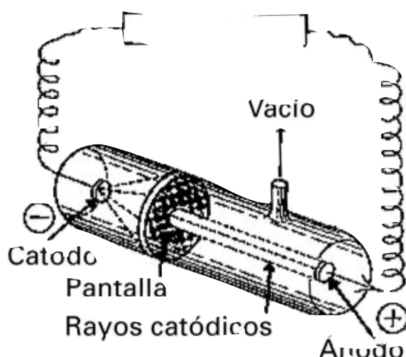


FIGURA 1.2. Tubo de descarga con formación de rayos catódicos.

Protón

El físico alemán **Goldstein** continuó con los experimentos en tubos de descarga, pero introduciendo una innovación: el cátodo que utilizaba estaba perforado con unos agujeros o canales. En 1886 descubrió un nuevo tipo de radiaciones que, traspasando esos canales del cátodo, se situaban en el extremo del tubo detrás de aquél. Se denominaron **rayos canales** y también **rayos positivos**, puesto que se comprobó que se trataba de partículas con carga eléctrica positiva. Además observó que el color de la luz que emitían variaba con el gas del tubo (fundamento de los anuncios luminosos), lo mismo que la relación **e/m** de esas partículas. Estos resultados se interpretaron suponiendo que se trataba de iones positivos, originados porque al chocar los átomos del gas con los rayos catódicos —corriente de electrones— perderían a su vez electrones. Cuando el gas era hidrógeno, resultó que la partícula positiva correspondiente era la de menor masa de todos

los gases estudiados ($1{,}672 \times 10^{-24}$ g), 1840 veces mayor que la del electrón, y de igual carga aunque de signo contrario. A esta partícula se la denominó **protón** y se supuso que era una partícula fundamental que compensaba en la materia la carga del electrón. Por otra parte, calculando el valor de **m** en los distintos elementos, se llegó al conocimiento de que en un mismo elemento existían átomos que diferían únicamente en su masa (**isótopos**).

Neutrón

Se había intuido su existencia a causa de que las masas de los átomos eran mayores de lo que cabía esperar según su número de protones. Sin embargo, esta partícula no pudo ponerse de manifiesto experimentalmente hasta mucho después que las anteriores. Su descubrimiento se debe a **Chadwick**, en 1932, en experiencias radiactivas. No tiene carga eléctrica —de ahí la gran dificultad en su detección— y su masa es muy próxima a la del protón ($1{,}674 \times 10^{-24}$ g).

1.5. MODELOS ATÓMICOS: DISPOSICIÓN DE LAS PARTÍCULAS FUNDAMENTALES EN EL ÁTOMO

Ya conocemos los tipos y características principales de las partículas subatómicas. Pero, **¿cómo se sitúan dentro del átomo, de tal manera que con su disposición puedan justificarse las propiedades de éste?** Los científicos para ello recurrieron a lo que en ciencia se llama un **modelo**: éste es una construcción mental, como una maqueta imaginaria que el científico propone y que está «construida» de tal manera que cumpliendo una serie de condiciones, pueda deducirse de esa construcción una serie de características y propiedades de la materia, que coincidan con las que se determinan experimentalmente.

1.5.1. Primeros modelos atómicos: Thomson y Rutherford

Thomson propuso en 1904 un modelo muy simple del átomo: consistía en una esfera de materia de electricidad positiva, en cuyo interior estaban embebidos unos gránulos de carga negativa, los electrones, a modo de un bollo relleno de pasas, por ejemplo. Este modelo, demasiado rudimentario, fue desechado rápidamente y sustituido por el **modelo de Rutherford**. Este otro científico inglés había realizado experimentos en los que bombardeaba finas láminas metálicas con las llamadas partículas α, de naturaleza eléctrica positiva (iones de helio, He^{2+}) y había llegado a la

conclusión de que la mayor parte del átomo estaba hueco y que la parte de electricidad positiva ocupaba un de espacio muy reducido y era de gran masa. A esa parte del átomo la denominó **núcleo** atómico y contendría los protones. Los electrones, que existirían en igual número que el de protones (para que el conjunto fuera neutro), estarían girando alrededor del núcleo como en un pequeño sistema solar. Por otra parte, intuyó que en el núcleo habría otras partículas que serían neutras y de masa muy parecida a la del protón (lo que luego resultó ser el neutrón).

Hay que tener en cuenta así los siguientes conceptos, términos y simbología (con referencia al átomo neutro):

NÚCLEO ATÓMICO: protones + neutrones

Z: número atómico = número de protones = número de electrones

N: número de neutrones

A: número másico; **A = Z + N** , número de protones + número de neutrones

Y cuando se desea indicar **A** y **Z** en un determinado átomo **X**, se representa éste como $^{A}_{Z}X$

MASA ATÓMICA: es la masa de un átomo, definida en unidades de masa atómica (**uma**)

uma: masa exactamente igual a un doceavo de la masa de un átomo del isótopo de carbono ^{12}C

Protones y neutrones son los responsables principales de la masa atómica, ya que la masa del electrón es muchísimo menor, resultando así que dicha masa atómica es muy próxima al número másico, **A**, aunque no exactamente igual.

Este modelo, sin embargo, resultó inaceptable, porque una partícula eléctrica en movimiento, como era el caso del electrón, irradia energía, con lo que terminaría precipitándose sobre el núcleo. Y hubo de **buscarse** un nuevo modelo para el átomo.

1.5.2. Modelo atómico de Bohr

Bohr es quién propone ese modelo, basándose para ello en nuevos aspectos teóricos (teoría cuántica de Planck) y en nuevos hechos experimentales (el efecto fotoeléctrico y los espectros atómicos).

Teoría cuántica de Planck

Planck en 1900, con el fin de explicar la radiación emitida por un cuerpo sólido al calentarlo, propone que cuando una sustancia emite o absorbe energía en forma de radiación electromagnética, no lo hace de forma continua, sino en unas cantidades definidas, múltiplos enteros de la cantidad más pequeña de energía o **cuanto elemental**: $\mathbf{E = h\nu}$, donde **E** representa la energía de un cuanto de cualquier radiación electromagnética, siendo $\boldsymbol{\nu}$ la frecuencia de la radiación y **h** la constante de Planck, cuyo valor es $6{,}6 \times 10^{-34}$ J · s (julios por segundo).

Efecto fotoeléctrico

Este fenómeno consiste en que cuando la luz incide sobre una superficie metálica puede producirse una emisión de electrones, es decir, una corriente eléctrica (fundamento de las células fotoeléctricas en los sistemas de abrir y cerrar puertas o en el alumbrado de ciudades). **Einstein**, basándose en la teoría de los cuantos, explica en 1905 este fenómeno: si la luz es una corriente de **corpúsculos** o **fotones** y cada uno de ellos tiene una energía $h\nu$, mediante esta energía son capaces de arrancar electrones al metal. Con esto se demuestra que la luz, además de naturaleza ondulatoria, tendría una naturaleza corpuscular.

Espectros atómicos

A mediados del siglo XIX se habían empezado a construir unos aparatos llamados **espectroscopios**, con los que se analizaba la luz. Por otra parte, se había observado que las sustancias, cuando se calentaban o se sometían a altos voltajes, emitían una luz. Y al analizar esa luz en el espectroscopio se obtenía lo que se llama **espectro** de esa sustancia, en este caso **espectro de emisión**, constituido por una serie de rayas brillantes. Y cuando se hacía pasar luz blanca a través de esa sustancia y se analizaba después la luz, aparecía en el espectro de esta última una serie de rayas oscuras, cuya posición era la misma que la de las rayas brillantes del espectro de emisión de esa sustancia (Fig. 1.3). Lo que había ocurrido en este segundo caso es que la sustancia había absorbido unas radiaciones de la luz incidente (que son las que corresponden a esas rayas oscuras, ya que han desaparecido en la luz emergente) y en este caso se trata, pues, de un **espectro de absorción**. En ambos tipos de espectros la posición de las rayas (dada por lo que se llama **frecuencia,** ν) es característica de dicha sustancia. Además, para el caso

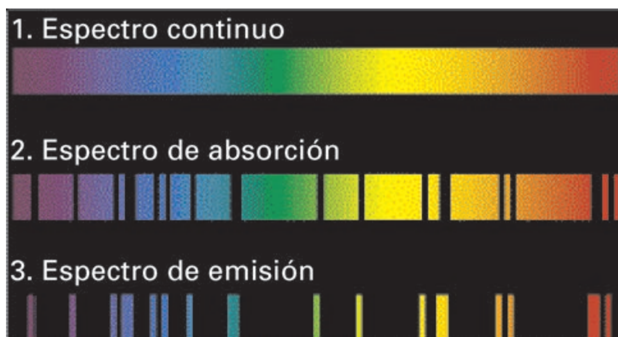


FIGURA 1.3. Espectro continuo, de absorción y de emisión.

del átomo de hidrógeno se había encontrado una fórmula empírica con la que se podía calcular la posición de las rayas de su espectro, o lo que es lo mismo, sus frecuencias. Las distintas frecuencias correspondientes a las rayas que aparecían en el espectro de emisión del átomo de hidrógeno tenían unos valores determinados, que se ajustaban a esa fórmula sin más que sustituir dos parámetros que aparecen en ella por números enteros pequeños.

Llegados a este punto, hay que tener en cuenta que:

Frecuencia, ν: Número de ondas que pasan por un punto determinado en un segundo. Se mide en herzios, Hz (ciclos/segundo).

Longitud de onda, λ: Distancia entre dos puntos idénticos en ondas consecutivas. Se mide en unidades de longitud: metros, centímetros, nanómetros (1 nm = 10^{-9} m), etc.

Pero, **¿a qué se debía la aparición de estas rayas y su frecuencia característica?** Esto es lo que trató de explicar el científico danés Bohr con su modelo atómico.

Postulados de Bohr

Para tratar de explicar ese hecho experimental tan sorprendente, los espectros atómicos, en 1913 Bohr crea un nuevo modelo atómico para el átomo de hidrógeno: toma como base el modelo atómico de Rutherford y le impone algunas restricciones, aplicándole la teoría cuántica de Planck. Pero parte de tres **postulados** (es decir, de tres propuestas que él hace previamente):

1. *El electrón sólo podrá girar en ciertas órbitas circulares, de energía y radios determinados, y al moverse en ellas el electrón no radiará energía. En ellas la energía del electrón será, pues, constante (y así el sistema ya no será, pues inestable).*
2. *En esas órbitas se cumplirá que el momento angular del electrón será múltiplo entero de $h/2\pi$; es decir, será $nh/2\pi$ ($n = 1$ para la primera órbita; $n = 2$ para la segunda, etc.), y ésas serán las únicas órbitas posibles.*
3. *El electrón sólo emitirá energía cuando, estando en una de estas órbitas, pasa a otra de menor energía y absorberá energía cuando pasa a otra de mayor energía.*

No vamos a entrar aquí en el desarrollo matemático llevado a cabo por Bohr (muy sencillo, por otra parte, y que si así lo desea podrá encontrar fácilmente en casi todos los textos de la bibliografía). Lo más importante que debe tener en cuenta es que:

— En esas órbitas posibles la energía total del electrón es la suma de su energía cinética (pues se está moviendo) más la potencial (electrostática, por la atracción del núcleo).

— En esas órbitas permitidas, la fuerza centrífuga del electrón queda compensada por esa fuerza electrostática.

Las **órbitas** de Bohr son circulares, y en ellas gira el electrón (**estados estacionarios**) y el radio tiene un valor determinando. Cuando el electrón gira en la órbita que corresponde a su estado de mínima energía, se dice que éste es el **estado fundamental** o **normal**. Si el electrón estando en esta órbita absorbe energía en forma de una radiación de frecuencia ν, pasará a un estado de mayor energía, o **estado excitado**, saltando a una órbita más externa (ya que cuanto más alejada del núcleo está una órbita, mayor será su energía). Si saltara de una órbita más externa a otra más próxima al núcleo (es decir, de menor energía), entonces emitiría una energía en forma de radiación de frecuencia ν (Fig. 1.4). Las frecuencias no tienen valores cualesquiera, sino determinados: están **cuantizadas**. Cada frecuencia, pues, corresponde a una determinada cantidad de energía (y a un color).

El **éxito de Bohr** radica en que con estos postulados y su desarrollo matemático obtuvo un valor del radio del átomo de hidrógeno coincidente con el que se había obtenido por métodos experimentales. Asimismo, logró explicar la causa de los espectros atómicos y con sus ecuaciones obtuvo los valores de las frecuencias de los distintos «saltos» del electrón del átomo de hidrógeno, que coincidían también con los obtenidos experimentalmente por los espectroscopistas.

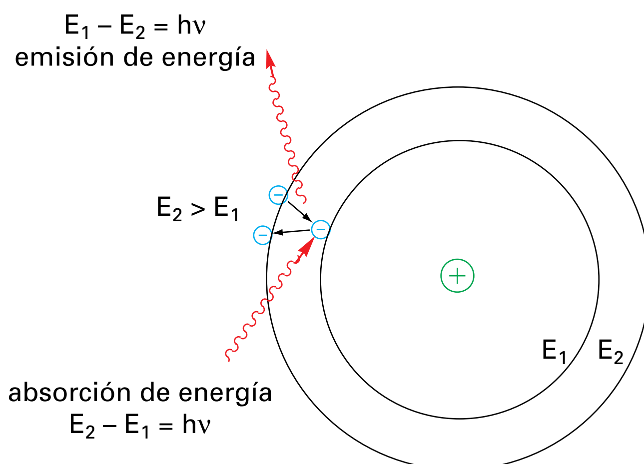


FIGURA 1.4. Saltos electrónicos en el modelo de Bohr.

En definitiva, en el desarrollo matemático de Bohr resulta que tanto el radio como la energía de la órbita vienen definidos por un número **n** que da la condición de cuantización. Al irle dando distintos valores (empezando por n = 1 y por números enteros) se obtienen las diferentes órbitas posibles: cuando n = 1, será la órbita de menor radio y energía, los cuales van aumentando cuando n aumenta. A estas energías posibles se las llama también **niveles energéticos**. A **n** se le llamó **número cuántico principal**.

Limitaciones del modelo de Bohr

Cuando se avanzó en las técnicas espectroscópicas se observó que las rayas que con los antiguos aparatos aparecían como una sola, se desdoblaban en varias (aunque sus frecuencias eran muy próximas). Este hecho fue interpretado por **Sommerfeld** (1916) considerando que las órbitas podían ser elípticas y no sólo circulares. Introdujo así un nuevo número, el **número cuántico azimutal**, **l**, relacionado con la excentricidad de la elipse, y cuyos valores dependerían de n (para cada valor de n, l puede tomar los valores desde 0, 1, 2, 3... hasta n – 1). Es decir, cada nivel de energía se había desdoblado en varios muy próximos, o **subniveles**. Posteriormente **Zeemann** introdujo el **número cuántico magnético**, **m**, que para cada valor del número cuántico azimutal, l, toma los valores de – l, ...0... + l (números enteros, positivos o negativos, variando de uno en uno). Por último, se introdujo un cuarto número, el **número cuántico de spin**, **s**, que tiene en cuanta el giro del electrón sobre sí mismo, y que puede tomar sólo dos valores, + 1/2 y – 1/2 (Tabla 1.1).

Tabla 1.1. Características de los números cuánticos

Número cuántico	Representación	Valores posibles	Información
Principal	n	1, 2, 3, 4, ..., ∞	Nivel principal de energía
Azimutal	l	0, 1, 2, 3, ... (n − 1)	Subnivel de energía y forma de la superficie límite de probabilidad
Magnético	m	−l, ...0... +l	Orientación espacial de las superficies límite de probabilidad
De spin	s	+1/2 y −1/2	Sentido del giro del electrón

1.5.3. Modelo mecanocuántico

El electrón queda, pues, determinado por los cuatro números cuánticos: n, l, m y s. Sin embargo, sigue existiendo otra gran limitación, ya que no se podía aplicar ese modelo a sistemas con más de un electrón. Por otra parte, el efecto fotoeléctrico y la explicación al mismo dada por Einstein, suponía un comportamiento de la luz como corpúsculo. Pero había otras evidencias experimentales que mostraban también su naturaleza ondulatoria. Este dilema se resolvió admitiendo la **dualidad** de la luz, es decir, dos naturalezas complementarias, como onda y como partícula. Por otra parte, el físico francés **de Broglie**, en 1924, propuso también el **carácter dual de los electrones** (hipótesis de De Broglie).

Y como consecuencia de este carácter dual, era imposible localizar al electrón con exactitud. En esos años, **Heisenberg** al intentar describir de forma matemática la posición del electrón, formula lo que se conoce como **principio de incertidumbre (o indeterminación) de Heisenberg**: no se puede conocer simultáneamente la posición exacta del electrón y el valor exacto de su momento (o lo que es análogo, de su velocidad). Se debe sustituir, pues, la idea de posición concreta con la idea de **probabilidad** de encontrarlo en una determinada zona del espacio alrededor del núcleo. Y hablar de una mayor probabilidad de encontrar al electrón en una posición determinada es equivalente a decir que la **densidad electrónica** es mayor en dicha posición.

En 1926 el físico austriaco **Schrödinger** mediante una compleja técnica matemática formuló una ecuación que describía el comportamiento y la energía del electrón y que también le dotaba de una naturaleza dual,

como partícula, en función de su masa, y como onda, en términos de una **función de onda**, ψ (psi). Evidentemente no vamos a entrar en ello. Sólo interesa saber que en esa ecuación de ondas, la ψ —que es función de las coordenadas x, y, z— es una de las incógnitas, por lo que la ecuación de ondas se debe resolver matemáticamente. Por su enorme complejidad, sólo se ha podido resolver con exactitud para el átomo de hidrógeno, y se encontró que las soluciones están caracterizadas por **tres parámetros**, que coinciden con los números cuánticos **n, m** y **l**, y que además sólo existían soluciones aceptables para unos valores determinados de dichos números.

Significado de orbital

Cada solución concreta y aceptable para unos valores concretos de n, m y l, da la expresión de una función de onda determinada, ψ. Esta función de onda ψ que describe el estado de un solo electrón y que informa de la energía asociada al mismo, es lo que se denomina **orbital**. Estas funciones de onda ψ en sí mismas no tienen un significado físico, pero sí su cuadrado, ψ^2, ya que está **directamente relacionado con la probabilidad de encontrar al electrón en cierta región del espacio**, y, en definitiva, con la densidad electrónica. Esto puede entenderse mejor mediante este símil: supongamos un átomo de hidrógeno, constituido por un protón alrededor del cual se mueve un electrón. Si pudiéramos hacer una enorme cantidad de fotografías en distintos momentos y superpusiéramos todas ellas, supuestas transparentes, haciéndolas coincidir en el núcleo, tendríamos alrededor de éste una serie de puntos que representan la posición del electrón en cada momento. A esta imagen (Fig. 1.5.a) se la denomina **densidad de probabilidad**, **densidad elec-**

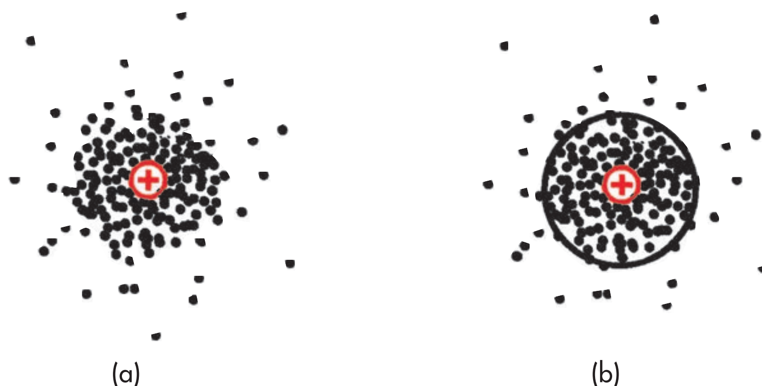


FIGURA 1.5. Representación de la nube de carga (a) y de la superficie de probabilidad (b).

trónica o **nube de carga**. Aquellas zonas con más puntos, más oscurecidas, serán aquellas donde el electrón ha estado más veces (es decir, de mayor probabilidad) y se representan mediante una superficie que limita el volumen donde es máxima la probabilidad (Fig.1.5.b). Esta superficie, **superficie de probabilidad**, es la que nos dará la «forma» de la nube de carga. Por ello, muchas veces se utiliza el término de orbital para designar esos volúmenes de probabilidad, aunque en sentido estricto orbital sea la función de onda ψ y no ψ^2.

El concepto de orbital es, pues, **diferente del concepto de órbita de Bohr**, que implica la localización del electrón, mientras que ahora lleva implícito el sentido de **deslocalización** del electrón o probabilidad de encontrarlo en un punto.

Números cuánticos: valor y significado

Para estos tres parámetros n, l y m que caracterizan un orbital se conserva la misma nomenclatura que para los números cuánticos de Bohr que definían una órbita, aunque su sentido es diferente, pues en el modelo mecanocuántico del átomo se han obtenido matemáticamente. Los valores de esos números y la relación entre ellos son también los mismos en ambos modelos (Tablas 1.1 y 1.2). Los distintos orbitales, por otra parte, se nombran con el valor del número *n* (1, 2, 3...) y la letra correspondiente al valor de *l* (l = 0, orbitales **s**; l = 1, orbitales **p**, l = 2, orbitales **d**, l = 3, orbitales **f**...). Al conjunto de todos los orbitales del mismo número principal *n* se le conoce como **piso** o **capa** (n = 1, capa **K**; n = 2, **L**; n = 3, **M**, etc.).

TABLA 1.2. Tipo de orbital según el valor de l

Valor de l	Tipo de orbital	Valores de m	Número de orbitales	Número máximo de electrones
0	*s*	0	1	2
1	p (p_x p_y p_z)	−1, 0, +1	3	6
2	d (d_{xy} d_{yz} d_{xz} $d_{x^2-y^2}$ d_{z^2})	−2, −1, 0, +1, +2	5	10
3	*f*	−3, −2, −1, 0, +1, +2, +3	7	14

Si visualizamos esas regiones de máxima probabilidad donde es posible encontrar al electrón alrededor del núcleo, el valor de n está asociado con el «**tamaño**» y el valor de l con la «**forma espacial**» de esa región. Así, para l = 0, la forma espacial es esférica, y para l = 1, es una forma lobular. Son, respectivamente, los orbitales *s* y los *p*. En este último caso, habrá tres orbitales que difieren en su orientación en el espacio, orbitales p_x, p_y y p_z (Fig. 1.6).

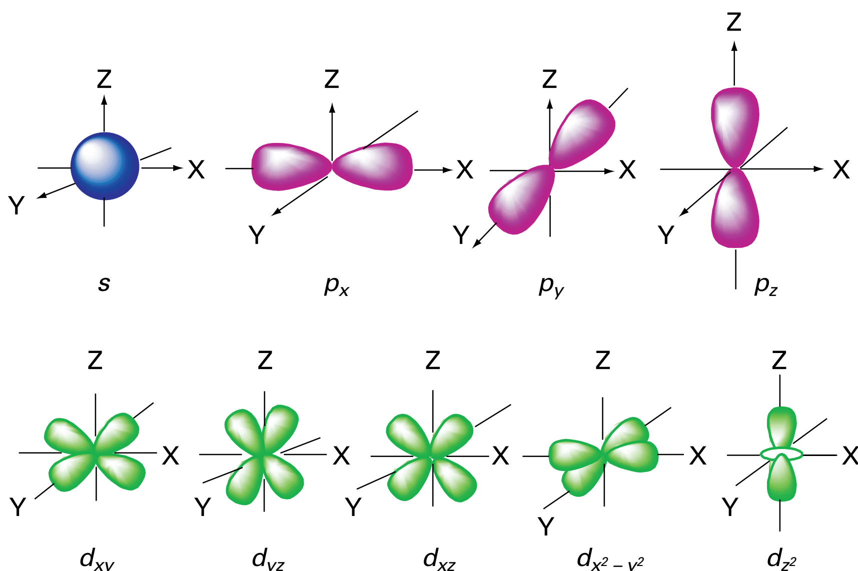


FIGURA 1.6. Superficies de probabilidad de los orbitales *s*, *p* y *d*.

Átomos polielectrónicos

Todo lo anterior se refiere al átomo de hidrógeno. Al intentar resolver la ecuación de ondas de Schrödinger para átomos con más de un electrón, el problema matemático se hace tan sumamente complicado y difícil que sólo se puede acudir a lo que en matemáticas se llama **método aproximado**, para lo que los ordenadores han resultado una ayuda muy eficaz. Aunque el comportamiento de los electrones en átomos con más de un electrón no es el mismo que el del electrón en el átomo de hidrógeno, una buena aproximación es suponer que la diferencia no es muy grande. Entonces, para describir el comportamiento de los electrones en átomos polielectrónicos se pueden utilizar las funciones de onda y las energía obtenidas para el átomo de hidrógeno.

La mecánica cuántica dio un verdadero vuelco para conocer no sólo la estructura de los átomos, sino para comprender por qué se unen unos con otros y, en definitiva, para avanzar en el estudio de la naturaleza de la materia. Pero no por ello hay que olvidar el gran avance que supuso el modelo atómico de Bohr, aunque fuera una teoría que tuvo que ser sustituida por otra al resultar insuficiente.

CLASIFICACIÓN DE LOS ÁTOMOS DE LOS DISTINTOS ELEMENTOS

1.6. SISTEMAS PERIÓDICOS

Se había intentado muchas veces, y antes de conocerse la estructura atómica, clasificar los elementos, aunándoles en grupos de propiedades parecidas. El primer éxito fue conseguido en 1869 por dos científicos, aunque de forma totalmente independiente. Ambos ordenaron los elementos en orden creciente de su masa atómica, y los agruparon según sus propiedades semejantes, bien las físicas (**Meyer**), bien las químicas (**Mendeleiev**). Aunque con pequeños errores en cuanto a correlación de propiedades análogas, ambas clasificaciones condujeron a excelentes resultados. Incluso Mendeleiev llegó a predecir propiedades de elementos aun desconocidos (para los que dejó un «hueco» en su tabla). Posteriormente, cuando ya se conoció la estructura atómica, se ordenaron los átomos según su número atómico creciente en lugar de por su masa, con lo que se corrigieron aquellas anomalías (**Moseley**, en 1912). Tras algunas variaciones en cuanto a la forma, se llegó al Sistema Periódico (o Tabla Periódoca) actual, el de **Werner**, o sistema periódico largo (Fig. 1.7), que consta de 18 columnas (**familias** o **grupos** de elementos) y de 7 líneas horizontales (**periodos**). Su importancia es enorme, pues permite predecir muchas propiedades de los elementos según su posición en la tabla periódica.

1.6.1. Ubicación de los electrones en el átomo: configuración electrónica

Para comprender la construcción de la Tabla Periódica es necesario conocer cómo se van disponiendo los electrones en los átomos a medida

FIGURA 1.7. Sistema Periódico.

que aumenta el número atómico. Es lo que se denomina **configuración electrónica**. Para ello se considera que los orbitales de los átomos polielectrónicos son análogos —aunque no idénticos— a los del hidrógeno. Para determinar la configuración electrónica de un átomo en su estado normal o fundamental se aplica lo que se conoce como **proceso de construcción**, que a su vez se basa en las siguientes normas:

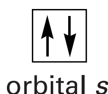
Principio de energía mínima: en un átomo en estado normal los electrones se colocan en los orbitales disponibles de menor energía. A partir de datos experimentales proporcionados por los espectros atómicos, se ha determinado el siguiente orden de energía de los orbitales:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p$$

Hay que tener en cuenta que: para un mismo valor de **n**, resulta el orden de energía $s < p < d$ (excepto en el hidrógeno, en que es la misma) y que los orbitales **3*d*** tienen mayor energía que los **4*s***, los **4*d*** mayor que el **5*s***, los **4*f*** mayor que los **5*p*** y que el **6*s***, etc. (aunque estas secuencias en los subniveles no se cumplan siempre exactamente).

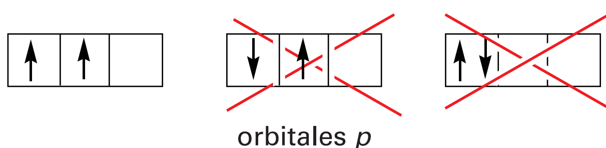
Principio de exclusión de Pauli: en un mismo átomo no puede haber nunca dos electrones con los cuatro números cuánticos iguales. Así, si dos electrones tienen iguales los números **n**, **l** y **m**, tendrán el número **s**

diferente (+1/2 y –1/2). Se dice que tienen **spines opuestos** o **antiparalelos** y se representa cada uno por una flecha, ↑ o ↓.



orbital *s*

Regla de Hund: cuando una serie de orbitales degenerados (***p***, ***d*** ó ***f***) se están completando, los electrones se distribuyen en ellos manteniéndose con spines paralelos, mientras sea posible.



orbitales *p*

Cuando al átomo se le comunica una energía, algunos electrones podrán saltar a orbitales superiores o contradecir la regla de Hund, con lo cual pasará a un estado excitado.

1.6.2. Configuración electrónica de los elementos y su situación en el sistema periódico

Conociendo la primera, es decir, la configuración electrónica, se puede justificar la segunda. Las configuraciones electrónicas se representan así: la del hidrógeno (Z = 1) será $1s^1$; la del helio (Z = 2), $1s^2$. Con esto se termina el **primer** periodo (Fig. 1.7) y empieza el **segundo**, que ya contiene más elementos, (8): comienza con el litio (Z = 3), $1s^2\ 2s^1$ y termina con el neon (Z = 10), $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$. Abreviadamente la configuración electrónica puede escribirse también indicando sólo los electrones de la última capa, mientras que los de las internas que estén llenas se representan con las letras correspondientes, **K**, **L**, **M**,... o bien con el símbolo del gas noble (grupo 0) precedente. Así, en el **tercer** periodo comienza por el sodio (Z = 11), que será (K, L) $3s^1$ ó (Ne) $3s^1$ y termina en el árgon (Z = 18), $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6$ (8 elementos). Pero en el periodo **cuarto** existen ya 10 elementos más que en los dos anteriores: al llegar al escandio (Z = 21) el electrón siguiente no se sitúa en un orbital **4*p***, sino en el disponible de menor energía, **3*d***, el escandio, (Ar) $4s^2\ 3d^1$. Empieza así un conjunto de diez elementos en los que se van introduciendo hasta un total de diez electrones en los cinco orbitales **3*d***. Cuando esos orbitales **d** ya se han llenado en el cinc, el siguiente electrón se sitúa en un orbital **4*p***,

galio, (Ar) $4s^2\ 3d^{10}\ 4p^1$, hasta llegar al kripton. En el periodo **quinto** ocurre algo análogo (y ambos periodos tienen un total de 18 elementos).

El periodo **sexto** comienza con el cesio (Z = 55), (Xe) $6s^1$, y al llegar al lantano (Z = 57) el electrón correspondiente se sitúa en el orbital ***5d***: lantano (Xe) $6s^2\ 5d^1$. Pero el siguiente electrón no se situará en un orbital ***5d***, sino en uno ***4f***, de menor energía. Comienza así una nueva serie en la que se van llenando esos siete orbitales ***4f*** y que por tanto comprenderá 14 elementos, desde el cerio, (Xe) $6s^2\ 4f^2$, hasta el lutecio, (Xe) $6s^2\ 5d^1\ 4f^{14}$. Y al llegar al elemento siguiente, el hafnio, el electrón se vuelve a colocar en un orbital ***5d***, y así sucesivamente hasta el mercurio, (Xe) $6s^2\ 5d^{10}\ 4f^{14}$. En el **séptimo** y último periodo vuelve a suceder lo mismo al llegar al actinio, comenzando otra serie de 14 elementos que termina en el laurencio, (Rn) $7s^2\ 5d^1\ 5f^{14}$. Estos elementos son muy inestables, no existiendo muchos de ellos en la naturaleza (los últimos, a partir del uranio, han sido obtenidos en el laboratorio, en procesos radiactivos, en los que se han llegado a sintetizar también los últimos elementos, de Z = 104 hasta 109, de vida muy efímera, en los que los electrones ya se van colocando en los orbitales ***6d***).

En definitiva, en el Sistema Periódico se distinguen los siguientes tipos de elementos (ver Fig. 1.7):

Elementos de los grupos principales: Son ocho grupos, IA, IIA, IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA y el 0 (o también grupos 1, 2 y 13 al 18). Son los grupos de los metales alcalinos, metales alcalinotérreos, grupo del boro, del carbono, del nitrógeno, del oxígeno (o anfígenos), halógenos y gases nobles, respectivamente.

Elementos de transición: Series de diez elementos de las columnas IIIB hasta IIB (o de la 3 a la 12), en los periodos 4, 5 y 6 (primera, segunda y tercera series de transición, respectivamente). En el periodo 7 la serie de transición está incompleta, acabándose el sistema periódico. En estos elementos de transición se están llenando orbitales ***d*** de la penúltima capa, **(n-1)*d***.

Elementos de transición interna: Dos series de catorce elementos, situada cada serie en los periodos 6 y 7. En ellas se están llenando los orbitales ***f*** de la antepenúltima capa, **(n-2)*f***. Como no tienen cabida en esa Tabla Periódica se sitúan fuera de ella, dentro de las casillas del lantano y del actinio, por lo que respectivamente se denominan **lantánidos** y **actínidos** (a éstos también se les llama **tierras raras**).

Cada periodo comienza por un metal alcalino (excepto el primero, que empieza por el hidrógeno) y termina en un gas noble. Y la **configuración**

electrónica externa —es decir, la de los orbitales más externos, de mayor energía— de cada grupo es:

Metales alcalinos: ns^1
Metales alcalinotérreos: ns^2
Metales de transición: ns^2 (n-1)$d^{variable}$
Metales de transición interna: ns^2 (n-1)d^{0-2} (n-2)$f^{variable}$
Grupo del boro: ns^2np^1
Grupo del carbono: ns^2sp^2
Grupo del nitrógeno: ns^2np^3
Anfígenos: ns^2np^4
Halógenos: ns^2np^5
Gases Nobles: ns^2np^6

Fíjese en que: el número **n** del nivel más externo es igual al número del periodo; en los elementos de transición en algunos casos hay pequeñas alteraciones en la ocupación de los orbitales más externos, aunque la tónica general es la señalada, y, sobre todo, que los elementos situados en una misma columna tienen igual configuración electrónica externa.

Es importante memorizar los elementos de los grupos principales del sistema periódico, por columnas, de arriba a abajo.

Y como en el sistema periódico los elementos se encuentran ordenados de tal forma que en la misma columna se han colocado los de propiedades químicas parecidas, se puede deducir de esto que **las propiedades químicas dependerán de la configuración electrónica externa, es decir, de los electrones que ocupan orbitales de mayor energía**. Por esto es muy frecuente representar la estructura atómica según el **simbolismo de Lewis**: mediante el símbolo del elemento, indicando sólo los electrones externos —químicamente los más importantes— por puntos, e ignorando los internos. Estos electrones externos se denominan también **electrones de valencia** por intervenir en la formación de los enlaces químicos, como veremos seguidamente.



Simbolismo de Lewis

Por otra parte, los **elementos de transición** de un mismo periodo poseen el mismo número de electrones en su orbital más externo, **ns^2**, por

lo que habrá una gran semejanza en sus propiedades químicas en «sentido horizontal». Este fenómeno vuelve a darse, y aun más acusadamente, en los **elementos de transición interna**, ya que poseen más orbitales externos con igual número de electrones: $\mathbf{(n\text{-}1)}s^2$ $\mathbf{(n\text{-}1)}p^6$ $\mathbf{(n\text{-}1)}d^{0-2}$ $\mathbf{n}s^2$. En cuanto a los **gases nobles** tienen completos sus orbitales externos. Y como, por otra parte, la experiencia demuestra que son muy inertes, es decir, muy poco reactivos (de ahí su nombre), puede atribuirse esa gran estabilidad a la configuración electrónica completa. Por otra parte, como todo en la naturaleza tiende a un estado de máxima estabilidad, los demás elementos **tenderán a esa configuración de gas noble**, o lo que es lo mismo, **a tener completos sus orbitales más externos**. Esto justificará muchas de sus propiedades, como comprobaremos seguidamente.

1.7. PROPIEDADES PERIÓDICAS

Al analizar cada periodo de izquierda a derecha —es decir, al ir aumentando el número atómico o el de electrones externos— se observa una gradación en muchas de las propiedades de los elementos que lo integran. Hay, pues, una periodicidad en las propiedades en cada línea horizontal del Sistema Periódico, enunciada ya por Mendeleiev como **ley de periodicidad**, aunque la obtuviera de forma totalmente empírica. Ahora ya se puede comprender que esto se debe no al aumento de la masa atómica, sino al número y disposición de los electrones externos. Seguidamente estudiaremos las propiedades periódicas más importantes.

1.7.1. Radio atómico

Como no es posible medir el radio de un átomo aislado, hablaremos de lo que es equivalente, el **volumen atómico** (obtenido del cociente **masa atómica/densidad** del elemento). Se ha observado que en un mismo periodo el elemento de mayor volumen (o radio) es el metal alcalino, pero a medida que se avanza en ese periodo va disminuyendo, aunque con ligeras irregularidades, para volver a aumentar al llegar al metal alcalino del periodo siguiente, que además tiene un volumen superior al del metal alcalino anterior. Es decir: *a)* en un mismo grupo el **radio atómico aumenta con el número cuántico n de la capa externa**, o sea, **al descender en el grupo**; *b)* en un mismo periodo el n externo es igual, pero hacia la derecha va aumentando la carga positiva del núcleo que, al estar concentrada en un espacio muy pequeño, atraerá más fuertemente las capas electrónicas, con lo que el átomo se «comprime». Es decir, en un periodo **el radio disminuye de izquierda a derecha**.

1.7.2. Energía de ionización (o potencial de ionización)

Se define como el cambio de entalpía producido al llevar el electrón más externo (o sea, el unido con menos energía) de un átomo en estado gaseoso hasta el infinito y producir así un ion positivo (también en estado gaseoso), realizado este proceso a 0 grados Kelvin, 0 K:



$$A\ (g) \rightarrow A^{+}\ (g) + e^{-} - E_I\ (E_I \text{ energía de ionización})$$

Es un proceso en el que hay que suministrar una energía, pues hay que vencer la atracción electrostática del núcleo para «arrancar» ese electrón. Mide la tendencia de un átomo para formar iones positivos (o **cationes**), con lo que cuanto más pequeña sea, más fácil será arrancarle un electrón y formar un ion positivo. Se observa que: *a)* al descender en un grupo la energía de ionización disminuye (ya que **n** y el radio aumentan, con lo que al estar el electrón externo más separado del núcleo será más fácil arrancarle); *b)* en un periodo **n** es el mismo pero va aumentando la carga nuclear, con lo que la atracción del núcleo hacia el electrón es también mayor y la energía de ionización aumenta. Hay ciertas irregularidades, debidas a que los electrones internos producen un efecto de apantallamiento o **efecto pantalla** a esa acción del núcleo.

> En definitiva, la energía de ionización es mayor cuanto más arriba y a la derecha del Sistema Periódico esté el elemento en cuestión.

Ésta sería la primera energía de ionización, pero al irle arrancando al átomo más electrones, habrá una segunda, tercera, etc.: $A^{+} \rightarrow A^{2+} + e^{-} - E_{I2}$; $A^{2+} \rightarrow A^{3+} + e^{-} - E_{I3}$ ... Se cumple, además, que $E_{I1} < E_{I2} < E_{I3}$, ya que al haber menos electrones la atracción del núcleo sobre los electrones restantes es mayor.

1.7.3. Afinidad electrónica (o electroafinidad)

Es el cambio de entalpía en el paso de un electrón desde el infinito hasta el orbital disponible de menor energía de un átomo gaseoso, para formar así un ion negativo, también gaseoso (supuesto realizado el proceso a 0 K):



$$A\ (g) + e^{-} \rightarrow A^{-} + E_A\ \ (E_A\text{: afinidad electrónica})$$

En este caso se trata de un proceso en el que se desprende energía, pues se aproximan dos cargas de electricidad opuesta. Mide así la tendencia de un átomo para formar iones negativos (o **aniones**): a mayor afinidad electrónica más energía se desprende y mayor será la tendencia a formar iones negativos. Su variación en el Sistema Periódico es análoga a la de la energía de ionización: **disminuye en un grupo cuando aumenta el número n del orbital más externo**, mientras que **aumenta con el número atómico cuando n es el mismo (es decir, en un periodo)**, aunque también con irregularidades, mayores incluso que en el caso anterior. Ambas propiedades se miden en unidades de energía (kilocalorías, kcal, o mejor en kilojulios, kJ, siendo 1 cal = 4,184 J).

En definitiva, la afinidad electrónica es mayor cuanto más arriba y a la derecha del Sistema Periódico esté el elemento en cuestión (excluidos los gases nobles).

Asimismo, existe una segunda, una tercera...afinidad electrónica, aunque ya estos procesos absorberán energía en vez de desprenderla, pues al aproximar un electrón a un ion negativo estamos acercando cargas eléctricas del mismo signo, con lo cual habrá que vencer su repulsión.

1.7.4. Electronegatividad

Según la definición de **Pauling**, es el poder o tendencia de un átomo, dentro de una molécula, de atraer hacia sí los electrones de su enlace con otro átomo. Estará, pues, íntimamente relacionada con la energía de ionización y con la afinidad electrónica. Sin embargo, a diferencia de éstas, no se puede medir directamente, sino con relación a otro elemento. Por estas dificultades, se han establecido distintas escalas. Las más importantes son:

Escala de Mulliken: define la electronegatividad E_N, como la media aritmética de la energía de ionización y la afinidad electrónica: $E_N = {}^1/_2\ (E_I + E_A)$.

Escala de Pauling: es más utilizada que la anterior y su cálculo se basa en energías de enlace, por lo que se estudiará más adelante (apartado 1.9.2).

Aunque los valores numéricos en ambas escalas son diferentes, los relativos son análogos. Su variación a lo largo del sistema periódico (Fig. 1.8) será similar a la E_A y la E_I, como se deduce fácilmente de la definición de Mulliken.

Esta propiedad periódica es **importantísima**, ya que proporciona la explicación de muchas otras propiedades físico-químicas de los elementos, así como de su reactividad.

1.7.5. Otras propiedades periódicas

La electronegatividad sirve para clasificar los elementos en dos grandes grupos, según la acción del núcleo sobre los electrones externos:

Elementos electronegativos o no metales: con tendencia a captar electrones y formar iones negativos, ya que su energía de ionización, su afinidad electrónica y, por tanto, su electronegatividad, son elevadas. Tienen numerosos electrones externos.

Elementos no electronegativos o metales: con tendencia a perder electrones y formar iones positivos, ya que su energía de ionización, su afinidad electrónica y, por tanto, su electronegatividad, son bajas. Tienen pocos electrones externos.

Dentro de los metales hay que distinguir entre los metales de los grupos principales, los de transición y los de transición interna. Los **metales más activos** (es decir, los de mayor carácter metálico) **son los situa-**

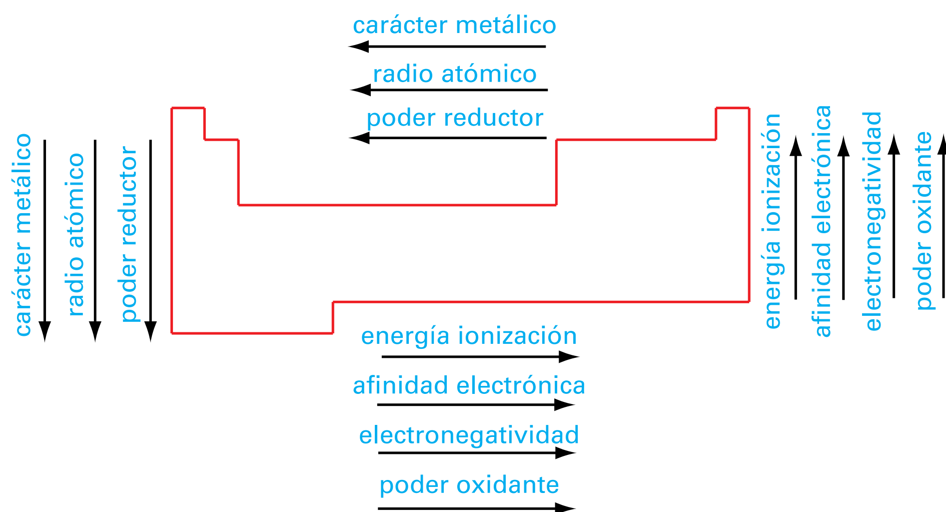


FIGURA 1.8. Variaciones de algunas propiedades periódicas a lo largo del sistema periódico.

dos abajo y a la izquierda del S.P. (cesio, francio, etc.) y los **no metales más activos se encuentran en la parte superior derecha** (flúor, cloro, oxígeno, etc.), excluyendo los gases nobles. Podría así trazarse una línea divisora metales-no metales, casi en diagonal (Fig. 1.7). Los elementos próximos a esa línea se llaman **semimetales**, **semiconductores** o **metaloides** (en color violeta en la Fig. 1.7), por mostrar a menudo propiedades intermedias. El **carácter metálico** es también una propiedad periódica, ya que cada periodo comienza por un metal más activo, disminuyendo el carácter metálico al avanzar a la derecha. La secuencia en un periodo largo es así: **metal-metal de transición-no metal-gas noble**.

Hay otras propiedades periódicas también en estrecha relación con la electronegatividad. Tales son el carácter **reductor** (relacionado con la capacidad de ceder electrones) y el **oxidante** (relacionado con la capacidad de captar electrones): los elementos más electronegativos serán oxidantes y los metálicos, reductores (ver Tema 6). También depende de la electronegatividad la acidez o la basicidad de los compuestos hidroxigenados que formen los elementos (ver Tema 4). Otra importante propiedad periódica es la **valencia**, que se tratará a continuación.

EL ÁTOMO EN INTERACCIÓN CON OTROS ÁTOMOS: ENLACES QUÍMICOS

1.8. POR QUÉ SE FORMAN LOS ENLACES

Con excepción de los gases nobles, los átomos en la naturaleza no están aislados, sino unidos a otros átomos mediante enlaces químicos, dando lugar a combinaciones químicas. Por ello, es necesaria una teoría de enlaces que explique por qué se unen unos átomos determinados para formar combinaciones estables y por qué lo hacen en unas proporciones definidas, como ya hemos estudiado. En un principio, a mediados del siglo XIX, se adjudicó a cada elemento una **valencia**, o número que indicaba el número de enlaces por los que ese átomo podía unirse a otros. Pero después, cuando se conoció la existencia del electrón y basándose en el modelo atómico de Bohr, se abre el camino de la **teoría electrónica del enlace**: se supuso que los **electrones externos** serían los que participasen en la formación de enlaces. Supongamos que aproximamos dos átomos A y B sumamente cerca, lo suficiente para que sus nubes electrónicas y sus núcleos puedan interaccionar. Si hay cada vez repulsiones mayores entre ellos, no darán lugar a una combinación química estable. Pero si, por el

contrario, al aproximarse se produce algún fenómeno por el que aparecen unas nuevas fuerzas de tipo atractivo que superan a las repulsivas, darán lugar a una combinación estable.

Ésta sería una explicación a «grosso modo» y muy simple. El primero en justificar cuál era ese fenómeno que daba lugar a las fuerzas de tipo atractivo fue **Kossel**, en 1916, explicación que fue ampliada poco después por **Lewis** con su **regla del octete**. Los átomos forman enlaces perdiendo, ganando o compartiendo los electrones necesarios para alcanzar las configuraciones electrónicas externas de los gases nobles, las más estables como hemos visto. Y se llama **octete** porque todos los gases nobles, con excepción del helio, tienen ocho electrones externos. Actualmente se han creado teorías del enlace más complejas y elaboradas, mediante tratamientos mecanocuánticos. Pero la regla del octete, aunque sea una regla tan sólo de carácter general, con bastantes excepciones, en una primera aproximación nos proporciona una justificación sencilla y clara de por qué se forman los enlaces químicos, así como de los distintos tipos de éstos.

1.9. TIPOS DE ENLACES

Al producirse ese reajuste mutuo, los electrones dejan de estar sometidos a la influencia exclusiva del átomo al que pertenecían y caen también bajo la influencia (total o parcial) del otro átomo del enlace. Según esto, los distintos tipos de enlace serían los siguientes:

a) Enlace iónico.

b) Enlace covalente.

c) Enlace metálico.

d) Fuerzas intermoleculares o de van der Waals.

e) Enlace de hidrógeno.

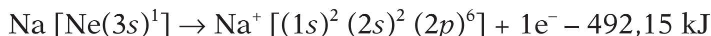
1.9.1. Enlace iónico

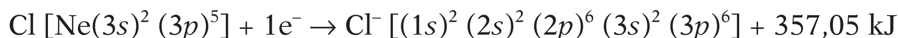
El enlace iónico está constituido por elementos de una electronegatividad muy diferente, es decir, por un metal y un no metal. Se origina por la **atracción electrostática** entre iones de carga opuesta, y estos iones se forman, a su vez, al producirse una transferencia completa de electrones entre los átomos del enlace. Como ejemplo típico de este tipo de enlace estudiaremos el caso del cloruro sódico.

El sodio es un metal muy activo y el cloro es muy electronegativo, como se ha discutido anteriormente. Cuando se les pone en contacto tiene lugar una reacción química en la que se forma cloruro sódico y se desprende una energía:


$$Na + {}^{1}/_{2}\, Cl_2 \rightarrow NaCl + \text{energía}$$

Como los datos experimentales indican que este compuesto es iónico, este enlace puede interpretarse teniendo en cuenta que el sodio tenderá a perder un electrón y el cloro a captarlo:


$$Na\ [Ne(3s)^1] \rightarrow Na^+\ [(1s)^2\ (2s)^2\ (2p)^6] + 1e^- - 492{,}15\ kJ$$


$$Cl\ [Ne(3s)^2\ (3p)^5] + 1e^- \rightarrow Cl^-\ [(1s)^2\ (2s)^2\ (2p)^6\ (3s)^2\ (3p)^6] + 357{,}05\ kJ$$

Se ha producido una **transferencia de un electrón** del átomo de sodio al de cloro, mediante la cual los dos, pasando a iones, han adquirido la configuración de gas noble (neon y árgon, respectivamente). Pero el balance energético aun así no sería favorable, pues la energía desprendida (afinidad electrónica del cloro) es inferior a la absorbida (energía de ionización del sodio). Así, hay que considerar además otros dos factores: *a)* que al aproximar dos iones de carga opuesta hasta la distancia con que formarían la molécula Na^+Cl^- se desprendería una energía (debido a la atracción electrostática entre ambas cargas); *b)* en la formación del **cristal iónico**, modo en que se presentan los compuestos iónicos en la naturaleza —y no como la molécula señalada antes— hay además un desprendimiento de energía mucho mayor, porque en el retículo cristalino que se origina (Fig. 1.9) un ion determinado está próximo a varios iones de carga opuesta, y no a uno sólo, como ocurriría si fuera una molécula de dos iones.

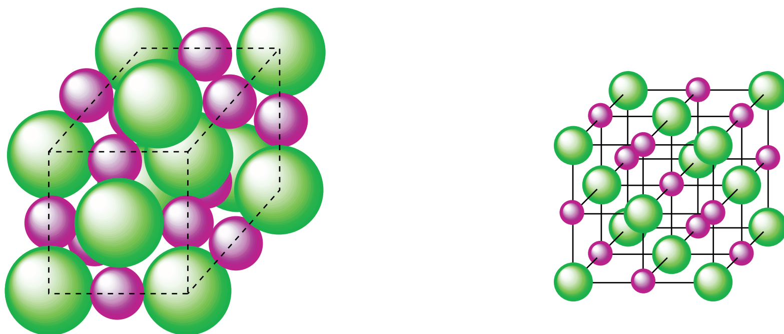


FIGURA 1.9. Red cristalina del cloruro sódico.

Es decir, los **compuestos iónicos son sólidos cristalinos** y no se puede hablar en este caso de moléculas. El cristal mismo será una enorme molécula o macromolécula, constituida por un elevadísimo número de iones de cargas opuestas. En el proceso de formación de los sólidos iónicos ha de tenerse en cuenta la energía implicada al disponerse los iones en los nudos de la red o retículo cristalino correspondiente. Se denomina **energía reticular** o **de red**. El valor de esta energía no se puede medir directamente por procedimientos experimentales y hay que acudir a métodos indirectos, o **ciclo de Born-Haber**, aplicando la ley de Hess (ver Tema 3). En cuanto a las **redes cristalinas,** son de geometría muy variada, dependiendo ésta de la **carga** y **tamaño** de los iones. Respecto a esto último sólo diremos que a igual carga, en un grupo a mayor **n** mayor es el tamaño del ion y que en **iones isoelectrónicos** (igual número de electrones), el tamaño de los aniones es superior al de los cationes.

Por otra parte, se denomina **valencia iónica** o **electrovalencia** a la capacidad de los átomos para perder o ganar electrones y formar así iones, llegando con ello a una configuración electrónica más estable. Es importante, pues, conocer la configuración electrónica de los átomos para deducir qué iones podrán formar. Esto es fácil de predecir en los grupos principales. En cuanto a los metales de transición, tienen varias valencias debido a que las energías de los orbitales **n*s*** y **(n-1)*d*** son muy parecidas, con lo que formarán iones de carga +1 a +3. Por otra parte, debe tenerse presente que los iones más estables son los de una a dos cargas, mientras que los de tres —aunque existen— son ya menos frecuentes debido a las grandes repulsiones electrostáticas que se originan.

1.9.2. Enlace covalente

Hay muchos casos en los que los valores de la energía de ionización y de la afinidad electrónica no serían favorables a la formación de un enlace iónico. Tal es el caso, entre otros, de moléculas de dos átomos iguales, como Cl_2, H_2, N_2, etc. Entonces se impuso la necesidad de establecer un **nuevo modelo de enlace**. Esto es lo que hizo **Lewis** en 1916 mediante una idea muy simple: cada enlace resultaría de la **compartición de dos electrones** proveniente cada electrón de cada uno de esos átomos, en los que se encontrarían desapareados. De esta forma, se compartirían todos los electrones necesarios hasta que los átomos adquiriesen la configuración de gas noble. Cada **par compartido de electrones** constituye así un enlace covalente. El enlace covalente se representa mediante la **representación de Lewis** o de fórmulas electrón-punto (de las que ya se ha hablado en el apartado 1.6.2), por un par

de puntos (:) o bien por un guión (—). Este tipo de enlace se formará, pues, **entre átomos de electronegatividad parecida** y, además, entre elementos no metálicos, como se justificará después.

Veamos algunos ejemplos con las moléculas H_2, Cl_2 y NH_3:

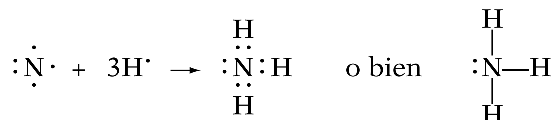
- En la molécula H_2 cada átomo de hidrógeno tiene una configuración electrónica $1s^1$, luego:



- De forma análoga, tendremos que el Cl tiene una configuración electrónica ($1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p_x^2\,3p_y^2\,3p_z^1$), luego será:



- En la molécula de amoníaco, NH_3, como la configuración electrónica del nitrógeno es $1s^2\,2s^2\,2p_x^1\,2p_y^1\,2p_z^1$, tendremos que cada electrón $2p$ del átomo de N formará un par compartido con el electrón 1s de cada hidrógeno y, en total, se originarán **tres** enlaces covalentes:

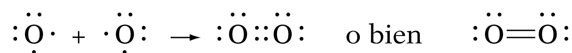


Se define así el término de **valencia covalente** o **covalencia** como el número de enlaces covalentes que un átomo puede formar. Por ejemplo, la covalencia del átomo de hidrógeno y la del átomo de cloro es 1, mientras que la del nitrógeno es 3.

Enlaces múltiples

Y en las moléculas de O_2 y de N_2, por ejemplo, **¿cómo se explica la formación del enlace entre los dos átomos que las constituyen?** Como la configuración del átomo de oxígeno es $1s^2\ 2s^2\ 2p_x^2\ 2p_y^1\ 2p_y^1$, tiene **seis** electrones de valencia: luego le faltan **dos** para completar el octete y lo conseguirá **compartiendo cada átomo dos electrones con el otro átomo de oxígeno**. Se formará un **enlace doble** por compartición de dos pares de electrones entre los dos átomos. Y en el caso del nitrógeno, que tiene como se ha visto **cinco** electrones de valencia, le faltarán **tres** para

el octete; luego, compartirá tres electrones con el otro átomo de nitrógeno y se formará ahora un **triple enlace**.





Métodos mecanocuánticos para el enlace covalente

Este tratamiento, aunque muy sencillo e intuitivo, no explicaba muchas propiedades de las moléculas covalentes. Por ello el enlace covalente fue estudiado después por métodos mecanocuánticos. Se han utilizado dos métodos: el llamado método del **electrón de valencia (EV)** y el método de los **orbitales moleculares (OM)**. Ambos modelos tienen diferencias en su tratamiento y son métodos matemáticos de resolución muy compleja, por lo que para ello se ha recurrido a aproximaciones matemáticas. Cada uno tiene sus ventajas en cuanto a la representación del enlace covalente y a la justificación de algunas de sus propiedades. Así, el modelo de **EV** es el más útil para explicar la geometría molecular. No entraremos aquí, sin embargo, en las peculiaridades de cada uno, pero sí diremos que tienen en común el que para la construcción del enlace covalente consideran ante todo los orbitales de los átomos que se unen.

En este sentido, en la teoría del enlace de valencia, que es la más cercana a las ideas de Lewis, es muy importante la idea de que al aproximarse los dos átomos, los orbitales de uno y otro empiezan a interaccionar de tal manera que se dice que se interpenetran, superponen o solapan. El concepto de **superposición** o **solapamiento de orbitales**, pues, es fundamental. De esta manera, los electrones caen bajo la influencia de los dos núcleos a la vez, habiendo una mayor probabilidad o densidad electrónica en el espacio entre los dos núcleos. En el otro modelo, el de **OM**, lo que se mantiene es la idea de orbitales pertenecientes a más de un átomo (o sea, orbitales moleculares, de ahí su nombre).

En la teoría de enlace de valencia se sigue utilizando el lenguaje y simbolismo de Lewis, dada su sencillez y claridad. A los pares de electrones compartidos se les llama pares de **electrones enlazantes** y a los pares externos que no están compartidos —y que por tanto no forman enlace— se les llama así, **pares no compartidos, electrones no enlazantes** o **pares de electrones solitarios**. Este último término no debe confundirse con el de **electrón solitario**, que se refiere a aquel electrón que está

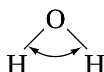
solo en un orbital y que por tanto tiene su spin sin compensar (lo compensaría si hubiera otro electrón en el mismo orbital pero con spin contrario, según el principio de Pauli). Este electrón solitario (o también electrón desapareado) puede estar en un átomo, en una molécula o en un grupo atómico. Da lugar a lo que se conoce como **radicales libres**, especies químicas que tienen gran reactividad, ya que un electrón desapareado es muy inestable por lo que esas especies químicas reaccionan fácilmente para aparearlo.

Parámetros moleculares

Ahora ya estamos en disposición de entender una serie de características de los enlaces covalentes, las cuales son suministradas por el tratamiento experimental. Se denominan parámetros moleculares y los más importantes son la **longitud**, la **energía**, el **ángulo** y la **polaridad** de enlace. Sirven para justificar muchas de las propiedades de las sustancias constituidas por enlaces covalentes y las dos primeras, en concreto, para explicar su geometría.

Longitud de enlace: es la distancia «media» entre los núcleos de dos átomos unidos por enlace covalente (media, porque en realidad los núcleos están vibrando alrededor de una posición de equilibrio).

Ángulo de enlace: es el ángulo entre dos «líneas» de enlaces adyacentes. Ejemplo: en el agua sería el ángulo entre los dos enlaces O—H, es decir, entre las dos líneas hipotéticas que conectan los núcleos de hidrógeno con el de oxígeno.



Energía de enlace: es la energía implicada en la formación de un enlace. Es igual y de signo contrario a la **energía de disociación**: energía necesaria para separar completamente (hasta el infinito) los dos átomos que están unidos por un enlace covalente, suponiendo que todo el sistema está en estado gaseoso. Las energías de los enlaces covalentes tienen valores relativamente elevados, ya que el enlace covalente es bastante fuerte y se mide en kJ/mol (ejemplo: energía del enlace en el H_2 = 435 kJ/mol; en el Cl_2 = 246,6 kJ/mol).

Polaridad de enlace: cuando los dos átomos de una molécula covalente diatómica son iguales (H_2, Cl_2, etc.), el par de electrones está igualmente compartido por ambos átomos. Pero en el caso de átomos diferentes, esos electrones ya no estarán compartidos por igual y tenderán a

distribuirse más cerca del núcleo del átomo más electronegativo. Recuerde así la definición de **electronegatividad** dada por Pauling y tratada anteriormente (apartado 1.7.4). Pensemos en el caso más sencillo de una molécula diatómica como el HCl. El resultado es que el centro geométrico de las cargas positivas no coincide con el de las cargas negativas. Se han creado así dos polos de electricidad opuesta y se dice entonces que hay una **polaridad** en ese enlace y que se trata de un **enlace covalente polar** (en caso contrario se denomina **enlace covalente apolar**). La molécula HCl se comporta como un pequeño dipolo eléctrico y se indica con los símbolos δ^+ y δ^- la fracción de carga eléctrica de signo opuesto que aparece en sus extremos. Esto se mide cuantitativamente por el momento eléctrico dipolar o, simplemente, **momento dipolar**, μ. Su valor depende de esa carga eléctrica δ y de la distancia entre ambas. Y de esas moléculas se dice que son polares. En el caso de moléculas poliatómicas el momento resultante será la suma vectorial de los momentos de cada enlace.

$^{\delta-}Cl—H^{\delta+}$

− ← +
μ

El que un enlace sea polar significa que ya no será covalente puro, sino que tendrá cierto **porcentaje de carácter iónico**. Esto tiene muchas consecuencias. Una es que la energía de ese enlace será superior a la que tendría en caso de no ser polar. Esto proporcionó a Pauling un método para determinar su escala de electronegatividades (aunque aquí no nos detendremos en los detalles de su procedimiento), en la que tomó como referencia al átomo de flúor —el elemento más electronegativo—, a cuya electronegatividad dio arbitrariamente el valor de 4,0.

Geometría molecular

Cuando las moléculas tienen más de dos átomos surge el problema de cómo es su disposición espacial, es decir, de cómo es la geometría de la molécula. Como se ha visto, existen unos datos experimentales, los parámetros moleculares, para poder determinarla, pero esto no es suficiente. Por ello se han ideado algunas teorías para este fin. Una de ellas, sumamente sencilla y muy intuitiva, es la del **modelo de las repulsiones de los pares electrónicos externos**: tanto los pares de electrones de enlace como los pares de electrones no enlazantes del átomo central de la molécula se repelen entre sí, por lo que se dispondrán en el espacio lo más alejadamente posible para minimizar esa repulsión, dando lugar a las formas geométricas correspondientes. Así, en el CH_4 los 4 pares electrónicos externos se dirigirán hacia los vértices de un tetraedro (molécula tetraédrica), y en el NH_3 también, con lo que la molécula ahora es una pirámide trigonal y en el caso del H_2O, será angular (Fig. 1.10).

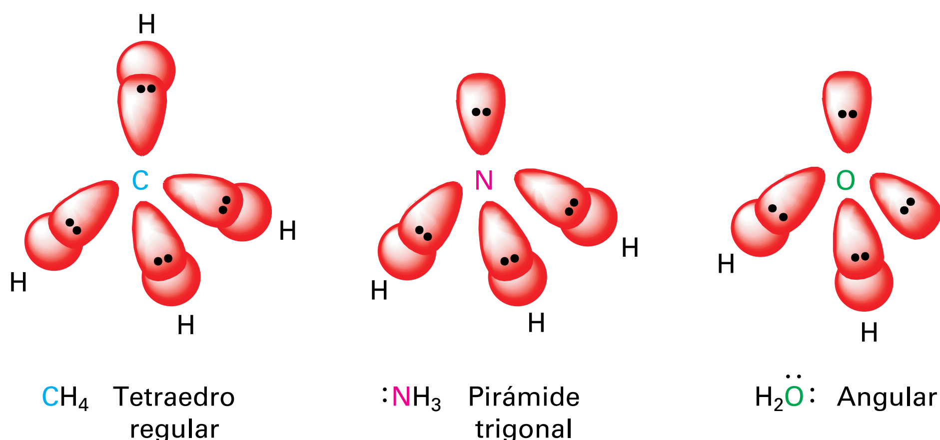


FIGURA 1.10. Geometría de algunas moléculas.

Hay otra importante teoría que también da respuesta a la geometría molecular, la de la **hibridación de orbitales atómicos**. Aunque muy importante y utilizada, es menos intuitiva que la anterior, por lo que aquí no entraremos en ella (en el Tema 7, dedicado al estudio de los compuestos orgánicos, se mostrará algún ejemplo). A veces hay que acudir a otros métodos para interpretar la geometría de ciertas moléculas, como es el método de la **resonancia**, del cual veremos un ejemplo en el Tema 9, al hablar de la estructura de la molécula de ozono.

Sustancias formadas por enlaces covalentes

Todas las sustancias a las que se ha hecho referencia hasta ahora al hablar de enlace covalente eran moléculas. Estas sustancias, aunque muchas de ellas son gases en condiciones ordinarias, pueden condensarse a estado líquido e incluso, llegar a estado sólido, dando lugar a sólidos cristalinos. Entonces resultaría que en los nudos de la red cristalina correspondiente lo que habría sería esas moléculas (y no iones, como ocurría en los sólidos iónicos). Se trata de **cristales moleculares** (en el caso de los gases nobles, en los nudos de la red habría átomos).

Pero puede ocurrir que un átomo se una a otros átomos por enlaces covalentes, y que estos otros átomos se unan, a su vez, a otros átomos, y estos últimos a otros... y así sucesivamente. Se forma así una red de un número enorme de átomos enlazados unos a otros. Se trata en este caso de **cristales atómicos** o **cristales covalentes**, en cuya red cristalina habrá

átomos unidos entre sí por enlaces covalentes. Tal es el caso del diamante (carbono) o del cuarzo (SiO_2), en los que respectivamente hay átomos de C o de Si u O en los nudos de la red cristalina correspondiente. Ambos cristales son ***redes tridimensionales***, el caso más general. Pero también hay ejemplos de estructuras ***bidimensionales***, como el grafito, también constituido por átomos de carbono, pero unidos ahora en láminas de infinitos átomos (razón de que se exfolie fácilmente), e incluso de estructuras ***lineales***, en largas cadenas, como el azufre cuando se calienta a unos 200 °C (—S—S—S—S—S—).

Enlace covalente coordinado

Hay casos en los que el par de electrones que da lugar al enlace covalente es aportado por uno solo de los átomos, mientras que el otro simplemente lo acepta. Al átomo que acepta el par se le llama **átomo aceptor** y al que los cede, **átomo dador**, por lo que este enlace también de denomina **enlace dativo**. A veces este enlace se le representa con una flecha en el sentido del dador al aceptor (→). El dador será un átomo con algún par de electrones sin compartir y el átomo aceptor deberá tener un «hueco», es decir, algún orbital externo vacío. Un ejemplo muy sencillo es el ión NH_4^+ o ion amonio, por formación de un enlace dativo entre el $:NH_3$ (amoníaco) y el ion H^+ (protón), aportando el primero el par de electrones del átomo de N que es aceptado por el segundo (ya que en el H^+ el orbital 1*s* está vacío): $H^+ + :NH_3 \rightarrow H{\leftarrow}NH_3$

Este enlace se detectó en una serie de compuestos que se llamaron «complejos» por tener unas fórmulas que durante mucho tiempo resultaron extrañas para los científicos. Como aceptor contienen un ion central, generalmente de un metal de transición. En muchas biomoléculas tienen lugar enlaces de este tipo, como por ejemplo la hemoglobina mediante el hierro que posee (ver Tema 9, apartado 9.8.2).

1.9.3. Enlace metálico

Si se observa el Sistema Periódico, se comprueba que la mayoría de los elementos (casi un 90%) son metales. Al analizar su estructura experimentalmente se comprobó que todos son sólidos cristalinos (con excepción del mercurio, que es líquido) y que además en esos cristales el empaquetamiento de sus partículas era muy grande. Es decir, cada partícula está rodeada de un gran número de partículas vecinas, lo cual justificaría asimismo la alta densidad de los metales. Por otra parte, se com-

probó —y todos sabemos— que los metales son buenos conductores del calor y la electricidad, que son brillantes, que fácilmente se pueden estirar en hilos (son dúctiles) y laminar (maleables), entre otras características.

Para tratar de interpretar todas estas propiedades se elaboraron algunas teorías. Una muy sencilla pero muy intuitiva es la del **mar de electrones**. Por tener bajos valores de E_I y de A_E, tendrán facilidad para formar iones positivos. Se les consideró así como un conjunto de muchos iones positivos empaquetados en unos retículos cristalinos y dejando entre sí el menor espacio posible; y entre los intersticios que dejan estos iones en el cristal habrá un número enorme de electrones circulando con gran movilidad por todo él (de aquí lo de mar de electrones). La conductividad eléctrica quedaría explicada por estos electrones en movimiento, lo mismo que la térmica (transferirían mediante choques la energía cinética desde una zona de más temperatura a otra de menos).

Una idea muy simple es pensar en un átomo metálico, por ejemplo el sodio. Si tenemos un número X de átomos de Na, se formarán X iones Na^+ y quedan libres X electrones: si se empaquetan los iones Na^+ en un retículo cristalino ocupando una posición «fija», quedarán los X electrones en libertad para moverse entre los huecos que dejan esos iones. La estabilidad de esa red metálica se debería a la atracción electrostática entre la nube de carga negativa producida por todos esos electrones y todos los iones positivos. Este enlace también fue estudiado por métodos mecanocuánticos. Siguiendo la idea anterior y expresada de manera muy sencilla, el orbital **3*s*** de cada átomo de sodio se solaparía con los orbitales de los otros átomos del cristal produciendo una nube electrónica que se extendería por todo el cristal.

1.9.4. Fuerzas intermoleculares o de van der Waals

Van der Waals al estudiar experimentalmente los gases, intuyó la existencia de un nuevo tipo de interacciones atómicas. Se trata en realidad de interacciones entre átomos o moléculas, es decir, entre grupos atómicos saturados, que además son muy débiles y no estequiométricas y tienen lugar no sólo en estado gaseoso, sino también en el líquido y en el sólido. Por otra parte, son las fuerzas entre las moléculas que dan lugar a los cristales moleculares. Son, a su vez, de dos clases: fuerzas de dispersión y fuerzas de orientación.

Fuerzas de dispersión (o de London)

El movimiento de los electrones en el átomo da lugar a que en un momento concreto no coincida el centro geométrico de carga negativa de la nube electrónica con el centro geométrico de carga positiva del núcleo. Con esto, en ese determinado momento cada átomo se comporta como un pequeño **dipolo instantáneo**, aunque al cabo de un espacio de tiempo los dipolos instantáneos de átomos contiguos pueden interaccionar entre sí. Y estas fuerzas de interacción se denominan de **dispersión** y también **de London**, ya que este científico aplicó a su estudio la mecánica cuántica (1930).

Estas fuerzas aumentan con la masa atómica (pues habrá más electrones) y con el volumen atómico. Su influencia se percibe claramente en la variación de las temperaturas (o puntos) de fusión o de ebullición de las sustancias: en esos procesos (ver Tema 3) hace falta separar las moléculas, con lo que a mayores fuerzas de dispersión mayores serán esas temperaturas, pues hay que vencer esas fuerzas y se requiere mayor energía. Por ejemplo:

Sólido Cristal	Fluor (F_2)	Cloro (Cl_2)	Bromo (Br_2)	Yodo (I_2)
Punto de fusión (°C)	−218	−101	−7	114

Estas fuerzas de dispersión son muy débiles en comparación con los restantes enlaces que hemos estudiado. Así, pueden llegar a ser unas 1000 veces menores que el enlace covalente. Por ejemplo, la energía del enlace covalente en el H_2 es 435 kJ/mol, es decir, para romper el enlace entre los dos hidrógenos se requiere esa energía, mientras que para romper la unión intermolecular entre las moléculas de H_2 se necesita tan sólo 1 kJ/mol. No obstante, pese a ser tan débiles pueden llegar a ser importantes por el elevadísimo número que de ellas se forma en una sustancia. Y, además, **existirán siempre**, sea cual sea la sustancia.

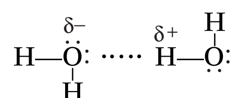
Fuerzas de orientación (o dipolo-dipolo)

Son también fuerzas de interacción entre dipolos, pero ahora se trata de **dipolos permanentes** y sólo, por tanto, en moléculas que son polares. Tal es el caso de la molécula de HCl, por ejemplo, en la que al ser el cloro mucho más electronegativo que el hidrógeno se trata, en realidad, de un pequeño dipolo. Interacciona una molécula con otra por el polo de

carga opuesta. Lógicamente son fuerzas más intensas que las anteriores, pero tampoco llegan a constituir un verdadero enlace químico por seguir tratándose de interacciones muy débiles. No obstante, tanto en un caso como en otro, se trata de fuerzas muy importantes de gran repercusión en el comportamiento de la materia: así, son responsables de los estados de agregación, de la licuación de los gases, de que los gases no tengan un comportamiento como gas ideal, etc.. ya que las moléculas de los gases se encuentran «frenadas» entre sí al estar interaccionado unas con otras.

1.9.5. Enlace de hidrógeno

Se trata de un nuevo e importantísimo tipo de fuerzas intermoleculares y podríamos decir que son un caso particular dentro de la de dipolo-dipolo, pero de mayor fuerza (unas diez veces más fuerte). Aunque se las puede incluir entre las de van der Waals, se suelen estudiar aparte debido a sus características especiales. Aparecen cuando en una molécula un átomo de hidrógeno está unido por un enlace covalente a un elemento muy electronegativo y pequeño (como oxígeno, flúor, nitrógeno, etc.). Estas uniones se deben a la interacción entre la parte δ^+ del átomo de hidrógeno y la δ^- del otro átomo (el que es muy electronegativo) de una molécula contigua. El tamaño tan pequeño del átomo de hidrógeno permite que ese otro átomo se le aproxime mucho, lo que da lugar a la aparición de esa unión, que representaremos como (···). Así, el hidrógeno actúa a modo de «puente»:



Por otra parte, también ha de tenerse en cuenta cierta contribución de enlace covalente a la formación de este enlace, es decir, podría considerarse como un enlace covalente coordinado en el que un par de electrones no compartido del átomo electronegativo es cedido al orbital «casi» vacío del $H^{\delta+}$.

El enlace de hidrógeno tiene grandes repercusiones en las propiedades de la materia. Así, da lugar a que el H_2O tenga puntos de ebullición y de fusión mayores de lo que cabría esperar según su masa molecular (el agua es líquida en condiciones ordinarias, mientras que el SH_2, por ejemplo, es un gas a pesar de su mayor masa molecular). También tiene una importantísima presencia en las moléculas biológicas, siendo responsable de la estructura helicoidal de proteínas o ácidos nucleicos, por ejemplo.

Ejercicios de autocomprobación

1. Cada una de las siguientes sustancias: nitrógeno, dióxido de carbono, argón y oxígeno, ha sido introducida en sendos recipientes, cuyos volúmenes son, respectivamente, 18, 15, 40 y 17 litros, todos a 20 °C y 1 atm de presión. Razonar brevemente en cuál de esos recipientes habrá mayor número de átomos de la sustancia correspondiente.

2. Dados los elementos A, B y C, de números atómicos 9, 24 y 37, respectivamente, se pide:

a) Representar su configuración electrónica.

b) Indicar en cada uno el periodo y grupo del Sistema Periódico al que pertenece y si será metal o no metal.

3. A la vista de su posición en el Sistema Periódico, dados los elementos calcio, bromo, cesio y potasio, ordenarlos de mayor a menor según:

a) Su volumen atómico.

b) Su energía de ionización.

c) Su carácter metálico.

Razonar brevemente el orden propuesto.

4. Indicar y justificar brevemente si entre las siguientes parejas de elementos se formará un enlace iónico, covalente apolar o covalente polar:

a) K y O.

b) P y Cl.

c) H y F.

d) Br y Br.

5. Indicar si de las siguientes afirmaciones son ciertas o falsas. Acerca de un cristal de yodo se afirma que: *a)* entre las moléculas las interacciones son dipolo-dipolo permanente; *b)* es un cristal covalente: *c)* entre las partículas de los nudos de su red cristalina se forman enlaces de hidrógeno.

Soluciones a los ejercicios de autocomprobación

1. Según la hipótesis de Avogadro, en los gases habrá mayor número de moléculas a mayor volumen (en iguales condiciones de presión y temperatura). En nuestro caso todas las sustancias son gaseosas y están en las mismas condiciones de presión y temperatura. Según el volumen habría más moléculas en el recipiente de argon, pero como preguntan por «número de átomos» habrá que ver también cómo son las moléculas respectivas: N_2, CO_2, Ar (monoatómico) y O_2 . Luego habrá más átomos en el caso del dióxido de carbono (CO_2):

$$(3 \times 15) > (1 \times 40) > (2 \times 18) > (2 \times 17)$$

2. *a)* Elemento A: Z = 9, $1s^2 2s^2 2p^5$; elemento B: Z = 24, $1s^2 2s^2 2p^6$ $3s^2 3p^6 3d^4$ $4s^2$; elemento C: Z = 37, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ $4s^2 4p^6 5s^1$.

b) A: periodo 2, grupo VIIA, de los halógenos, no metal; B: periodo 4, grupo VIB; metal de transición; C: periodo 5, grupo IA, de los alcalinos, metal.

3. *a)* Cs > K > Ca > Br, el volumen atómico será mayor cuanto más abajo y a la izquierda del Sistema Periódico esté situado el elemento.

b) Br > Ca > K > Cs, la energía de ionización es mayor cuanto más arriba y a la derecha se encuentre el elemento (mayor es la atracción del núcleo sobre el electrón más externo).

c) Cs > K > Ca > Br, el carácter metálico es mayor cuanto más abajo y a la izquierda se encuentre el elemento, contrario al orden de *b)*, pues a menor energía de ionización —y electronegatividad— mayor es el carácter metálico pues pierde más fácilmente los electrones más externos.

4. *a)* Enlace iónico (K, muy metálico, con O, elemento muy electronegativo).

b) Enlace covalente polar (P, elemento no metálico de una electronegatividad media, con Cl, muy electronegativo).

c) Enlace covalente polar (H, elemento de electronegatividad media, con F, muy electronegativo).

d) Enlace covalente apolar (dos Br, elementos no metálicos e iguales).

5. Las tres afirmaciones son falsas:

a) Las interacciones son entre dipolos instantáneos, ya que el I_2 es una molécula apolar.

b) Es un sólido molecular (en los nudos hay moléculas y no átomos, y las fuerzas entre esas moléculas es la dicha en a), pero no enlaces covalentes.

c) Lógicamente no, ya que en esas moléculas no hay ningún hidrógeno.

Tema 2
GASES, LÍQUIDOS Y DISOLUCIONES

Pilar Cornago Ramírez



(Cuadro del pintor Antonio Carnicero-Museo del Prado).

La altura a la que asciende un globo depende de la densidad del gas con el que se llena

SUMARIO

GASES

LÍQUIDOS

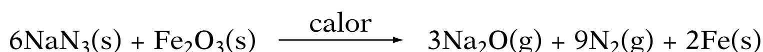
DISOLUCIONES

OBJETIVOS

1. Describir las principales características de los gases.
2. Aplicar la ley de Boyle, de Charles y de Avogadro, así como la ecuación de estado en la resolución de problemas prácticos.
3. Interpretar las leyes experimentales de los gases a partir de la teoría cinético-molecular.
4. Describir el comportamiento de las mezclas de gases.
5. Indicar a qué es debido el comportamiento no ideal de los gases reales.
6. Señalar las características más importantes de los líquidos.
7. Interpretar el diagrama de fases de una sustancia y predecir qué cambios experimentará cuando varíen la presión y la temperatura.
8. Expresar las concentraciones de las disoluciones en distintas unidades y distinguir entre disolución no saturada, saturada y sobresaturada.
9. Predecir los factores que favorecen el proceso de disolución y cómo afectan a la solubilidad la temperatura y la presión.
10. Calcular la presión de vapor, elevación del punto de ebullición, descenso del punto de congelación y presión osmótica en disoluciones de solutos no volátiles.
11. Distinguir entre disolución y coloide y conocer alguna de sus propiedades.

GASES

Existen numerosos ejemplos que ponen de manifiesto la importancia y la aplicación práctica que tienen los gases. Entre ellos podemos señalar los air-bags o bolsas de aire con las que se equipan los automóviles y cuyo funcionamiento, en general, está basado en la formación de nitrógeno, gas no tóxico e inerte y, por tanto, de fácil manejo, a partir de la reacción:



$$6NaN_3(s) + Fe_2O_3(s) \xrightarrow{\text{calor}} 3Na_2O(g) + 9N_2(g) + 2Fe(s)$$

En el tema anterior hemos visto que la materia está constituida por átomos y también las distintas formas en que éstos se enlazan para dar lugar a combinaciones químicas. La primera parte de este tema la dedicaremos al estudio del estado gaseoso, debido al papel tan importante que han tenido los gases en el estudio de la materia, y trataremos las leyes empíricas y su justificación a partir de la teoría cinético-molecular. De esta forma podremos entender, por ejemplo, por qué un neumático no debe inflarse en exceso o por qué cualquier producto de uso doméstico conteniendo un aerosol no debe calentarse.

2.1. PROPIEDADES DE LOS GASES

La materia puede encontrarse en tres estados de agregación diferentes, sólido, líquido y gaseoso, según las condiciones de presión y temperatura a las que esté sometida. Casi todas las sustancias pueden existir en los tres estados. Pero **¿a qué es debido que, en unas determinadas condiciones unas sustancias sean sólidas, otras líquidas y otras gaseosas?** La explicación se encuentra en las interacciones que existen entre sus partículas (átomos, moléculas, iones). Estas fuerzas en los gases son muy pequeñas, por lo que se encuentran en movimiento continuo y desor-

denado. En los líquidos son ya mayores, las partículas están próximas pero tienen cierta libertad de movimiento. En los sólidos las distancias entre las partículas son muy pequeñas, por lo que sólo pueden realizar pequeñas oscilaciones o vibraciones alrededor de posiciones fijas.

Estas fuerzas son también las responsables de las características físicas diferentes, de los tres estados de agregación.

Los gases se comportan de forma distinta unos de otros. Así, mientras que el O_2 es esencial para la vida, el CO y SO_2 son tóxicos y otros muy venenosos como el HCN o corrosivos como el HCl. Hay gases que reaccionan con otras sustancias y los hay inertes como el He y el Ne. La mayoría son incoloros, aunque algunos presentan color; el Cl_2 amarillo-verdoso y el NO_2 color café oscuro. Sin embargo, como se puede ver en el cuadro siguiente, todos los gases tienen una serie de características físicas comunes que los diferencian de los sólidos y líquidos. Así, todos ellos:

1. No tienen forma definida. Se expanden hasta llenar los recipientes que los contienen, adoptando la forma de los mismos.
2. Se pueden comprimir a volúmenes más pequeños, por efecto de la presión.
3. Se mezclan completamente en todas las proporciones y difunden rápidamente.
4. Son mucho menos densos que los sólidos y líquidos. Su densidad varía mucho con la presión y temperatura; aumenta al aumentar la presión y disminuye al aumentar la temperatura. Su densidad es directamente proporcional a su masa molar.

El comportamiento físico de un gas viene determinado por cuatro propiedades, que son: la cantidad de gas en moles, la temperatura, la presión y el volumen ocupado. Existe una ecuación matemática, denominada **ecuación de estado**, que permite calcular cualquiera de estas variables conocidas las otras tres. En este tema vamos a ver el comportamiento de los gases y cómo la ciencia ha tratado de encontrar una explicación a este comportamiento.

Presión de un gas

Se define **la presión** como la fuerza ejercida por unidad de superficie. En el sistema internacional (S.I.), el pascal (Pa) es la unidad de presión

aunque existen otras unidades para medirla, como atmósferas y mm de mercurio (Hg).

$$\text{Presión} = \frac{\text{fuerza}}{\text{superficie}} = \frac{\text{kg m/s}^2}{\text{m}^2} = \frac{\text{newtons}}{\text{m}^2} = \text{pascal}$$

La presión que ejerce la atmósfera de la Tierra se conoce como **presión atmosférica**. Para medir esta presión se utiliza **el barómetro**, representado en la Figura 2.1. Fue construido por Torricelli en 1643 y consiste en un tubo de vidrio de 1 m de longitud, lleno de mercurio y cerrado por un extremo.

Cuando este tubo se invierte y se introduce verticalmente en un recipiente lleno del mismo líquido, el nivel en el tubo desciende hasta una altura determinada, creándose un vacío en el extremo superior del mismo. En ese momento, la presión que la atmósfera ejerce sobre el contenido del recipiente es igual a la que ejerce la columna de mercurio dentro del tubo. La altura que alcanza entonces el Hg en el barómetro se le llama **presión barométrica,** y varía con la altitud y la temperatura.

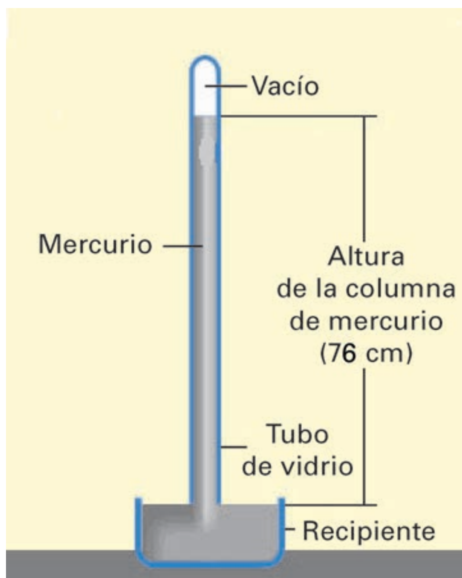


FIGURA 2.1. Experimento de Torricelli para medir la presión.

La presión atmosférica estándar (1 atm) se define como la presión que ejerce una columna de mercurio, de 760 mm de altura a 0 °C al nivel del mar, siendo la densidad del mercurio de 13,5951 g cm^{-3}.

De esta definición, se deduce la relación entre atmósferas y mm de Hg

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg}$$

La unidad mm de Hg, se conoce también como torr, y

$$1 \text{ Torr} = 1 \text{ mm Hg}$$

La relación entre atmósferas y pascales o kilopascales, se define en el S.I. como:

$$1 \text{ atm} = 1{,}01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 1{,}01325 \times 10^2 \text{ kPa}$$

Teniendo en cuenta que la presión, P, ejercida por la columna de Hg es función de su altura y de la densidad del mercurio (d), es posible deducir esta relación de la siguiente forma:

$$P = dgh = (1{,}35951 \times 10^4 \text{ kg m}^{-3})\ (9{,}80665 \text{ m s}^{-2})\ (0{,}76000 \text{ m})$$
$$P = 1{,}01325 \times 10^5 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$$

Para medir presiones de gases, diferentes a los atmosféricos, se utilizan los **manómetros,** bien de tubo abierto o cerrado. La mayoría de ellos usan mercurio como fluido de trabajo.

2.2. LEYES ELEMENTALES DE LOS GASES

A continuación se verá la relación que existe entre las variables, presión, volumen, número de moles de gas y temperatura.

2.2.1. Relación entre presión y volumen: Ley de Boyle

En el siglo XVII Robert Boyle observó que a temperatura constante los datos de presión y volumen registrados, variaban de forma inversamente proporcional.

Así, cuando n (nº de moles) y T (temperatura) son constantes

$$V \alpha \frac{1}{P} \quad \text{o} \quad PV = a \qquad a = \text{constante}$$

La ley de Boyle establece que:

> *«En un recipiente cerrado a temperatura constante y para una cierta cantidad de gas, el producto de la presión por el volumen es constante».*

Supongamos un volumen de gas V_1 a una presión P_1. Si se varía el volumen de gas hasta un nuevo valor V_2, entonces la presión pasará a ser igual a P_2 y se cumplirá que

$$P_1V_1 = P_2V_2$$

La Figura 2.2 muestra dos formas gráficas de expresar la ley de Boyle.

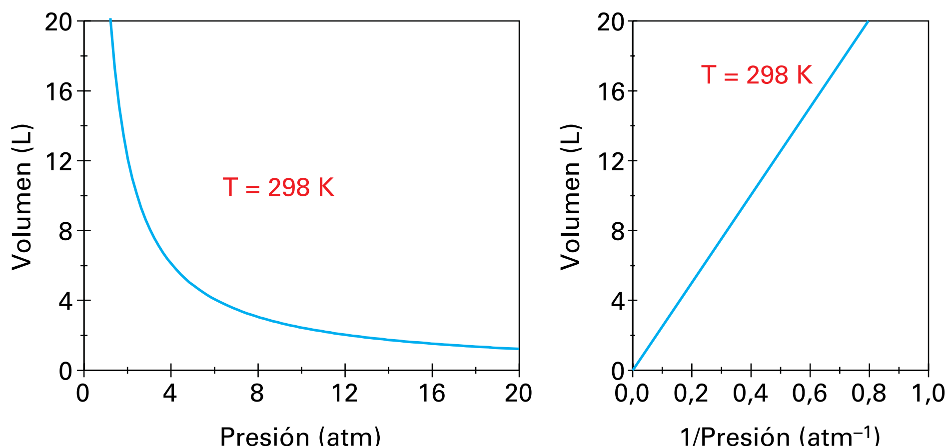


FIGURA 2.2. Variación del volumen de un gas con la presión a temperatura constante (izquierda) *V* frente a *P* y (derecha) *V* frente a 1/*P*.

A temperaturas y presiones normales, la mayoría de los gases obedecen la ley de Boyle, llamada también ley de Boyle-Mariotte.

2.2.2. Relación entre volumen y temperatura: Ley de Charles y Gay-Lussac

Se ha estudiado la relación que existe entre el volumen y la presión cuando la temperatura es constante. **Pero ¿cómo afecta a las variables, *P* y *V* un cambio en la temperatura?**

La relación entre el volumen y la temperatura fue descubierta en el siglo XIX, de forma independiente por dos científicos franceses: Jacques Charles y Joseph Louis Gay-Lussac. Sus trabajos mostraron que cuando la presión se mantiene constante, el volumen de un gas aumenta de forma lineal con la temperatura. Al extrapolar las líneas resultantes de

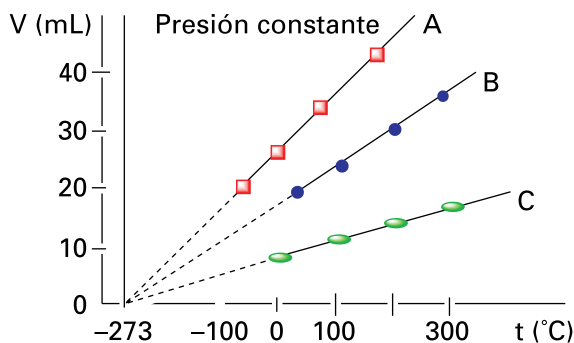


FIGURA 2.3. Variación del volumen de tres gases: A, B y C con la temperatura a presión constante.

representar V frente a T para tres gases diferentes, se observa (Fig. 2.3) que todas ellas tienen un punto de intersección común, a –273,15 °C en el eje de temperaturas. Esta temperatura a la que el volumen de un gas hipotético se hace igual a cero[1], fue denominada por Lord Kelvin (físico inglés) como **cero absoluto o cero kelvin,** y su relación con la temperatura en °C es

$$T(\mathrm{K}) = t(°\mathrm{C}) + 273{,}15$$

La relación entre volumen y temperatura, cuando n y P son constantes, se conoce como **ley de Charles**. Viene dada por:

$$V \propto T \quad \text{o} \quad V = bT \qquad b = \text{constante}$$

y establece que:

> *«A presión constante, el volumen ocupado por una cantidad definida de un gas, es directamente proporcional a su temperatura absoluta en grados kelvin».*

Si mediante los subíndices 1 y 2 se representan volúmenes diferentes (V_1 y V_2) de un gas a dos temperaturas distintas (T_1 y T_2), se obtiene la siguiente relación

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

Aunque la mayor parte de los gases siguen la ley de Charles, se desvían de ella a presiones elevadas y temperaturas bajas.

2.2.3. Ley de Avogadro

En 1811 el químico y físico Amedeo Avogadro enunció la hipótesis (ver Tema 1):

> *«Volúmenes iguales de gases diferentes, cuando se encuentran a la misma presión y temperatura, contienen el mismo número de moléculas.»*

[1] En la práctica, solo es posible medir el volumen de un gas en un intervalo limitado de temperaturas, ya que a bajas temperaturas todos los gases condensan a sólidos o líquidos.

De esta hipótesis se deduce la siguiente relación:

$$V \, \alpha \, n \quad \text{y} \quad V = cn \qquad c = \text{constante}$$

conocida como **ley de Avogadro:**

«A presión y temperatura dadas, el volumen ocupado por un gas es directamente proporcional al número de moles de dicho gas.»

Mol es la cantidad de materia que contiene el número de Avogadro, $\boldsymbol{N_A}$, de partículas unitarias. N_A se determina experimentalmente y su valor es igual a $\mathbf{6{,}023 \times 10^{23}}$.

2.3. COMBINACIÓN DE LAS LEYES DE LOS GASES. ECUACIÓN DE LOS GASES IDEALES

El siguiente cuadro muestra un resumen de las leyes de los gases estudiadas hasta ahora

- Ley de Boyle: $V \alpha \, 1/P$ cuando n y T son constantes.
- Ley de Charles: $V \alpha \, T$ cuando n y P son constantes.
- Ley de Avogadro: $V \alpha \, n$ cuando P y T son constantes.

Cada una de estas leyes pone de manifiesto la influencia que ejerce sobre el volumen la variación de una de las variables, P, T y n cuando se mantienen las otras dos constantes. Combinando las tres leyes, tenemos

$$V \alpha \frac{nT}{P} = abc \frac{nT}{P}$$

Como a, b y c son constantes, se pueden englobar en otra constante R que es la constante de los gases, obteniendo así la ecuación denominada **ecuación de los gases ideales:**

$$\boldsymbol{PV = nRT}$$

Expresión que relaciona el volumen ocupado por una determinada masa de gas cuando varían a la vez la presión y la temperatura.

A partir del dato experimental **—1 mol de cualquier gas en condiciones normales de *T* y *P* (0 °C o 273 K y 1 atmósfera) tiene un volumen igual a 22,4 L—** podemos obtener el valor de *R*, aplicando la ecuación de los gases ideales a 1 mol de gas ideal en dichas condiciones. El valor de esta constante va a depender de las unidades en las que se exprese el volumen y la presión. Así:

$$\boldsymbol{R = 0{,}082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$$

o si elegimos unidades del S.I. $R = 8{,}3145 \text{ m}^3 \text{ Pa mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8{,}34145 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$.

Un gas ideal es aquél:

- En el que no existen fuerzas de unión y repulsión entre las moléculas y
- Su volumen es despreciable frente al volumen del recipiente que lo contiene.

Aunque no existen gases ideales, sí existen unos rangos de presión y temperatura en los que es posible aplicar esta ecuación sin que se alteren, de forma importante, los cálculos que se realizan.

Cuando se maneja una determinada masa de gas en dos conjuntos de condiciones diferentes ($P_1V_1nT_1$) y ($P_2V_2nT_2$), tenemos

$$P_1V_1 = nRT_1 \qquad R = \frac{P_1V_1}{nT_1} \qquad \text{y} \qquad P_2V_2 = nR_2T_2 \qquad R = \frac{P_2V_2}{nT_2}$$

Igualando, se obtiene la expresión que se conoce como **ecuación general de los gases.**

$$\boldsymbol{\frac{P_1V_1}{nT_1} = \frac{P_2V_2}{nT_2}}$$

2.3.1. Aplicaciones de la ecuación de los gases ideales

Determinación de la masa molecular de un gas

Si se conoce la composición de un compuesto en tanto por ciento, se puede calcular su fórmula empírica. Determinar, sin embargo, su fórmula molecular significa conocer su masa molecular. La ley de los gases ideales permite, conocidos V, P, T y la masa de un gas, determinar su masa molar, Pm (g/mol) que es numéricamente igual a su masa molecular.

Como $n = \dfrac{m}{Pm}$ y $PV = \dfrac{mRT}{Pm}$ se deduce que $Pm = \dfrac{mRT}{PV}$

> **La fórmula empírica** de un compuesto indica el número relativo de átomos distintos que hay en una molécula, mientras que
>
> **La fórmula molecular** lo que nos indica es el número real de átomos en la molécula.

Determinación de la densidad de un gas

La densidad de un gas es igual a su masa dividida entre su volumen.

$$d = \frac{m}{V} = \frac{nPm}{V} = \frac{n}{V}Pm$$

Despejando n/V en la ecuación de los gases ideales y sustituyendo en la ecuación anterior, se tiene la expresión:

$$d = \frac{m}{V} = \frac{PmP}{RT}$$

a partir de la cual se deduce que la densidad de un gas es función de su masa molar, de la presión y de la temperatura.

2.4. MEZCLA DE GASES. LEY DE DALTON

John Dalton en 1801 encontró experimentalmente que cada gas se expande hasta llenar el recipiente en el que se encuentra y ejerce una pre-

sión denominada **presión parcial, P_i,** igual a la que ejercería si estuviera sólo en el recipiente . De acuerdo con **la ley de Dalton de las presiones parciales:**

> *«La presión total de una mezcla de gases, A + B + C..., es igual a la suma de las presiones parciales de todos los gases de la mezcla» (Fig. 2.4).*

$$P_T = P_A + P_B + P_C + \dots = \Sigma P_i$$

donde P_A, P_B..., son las presiones parciales de *A, B*...

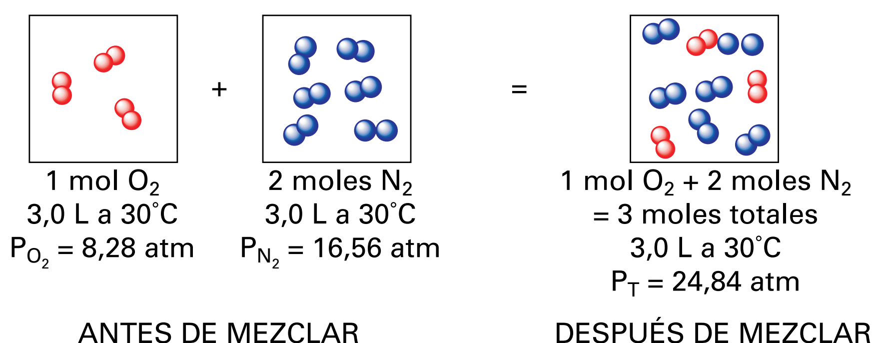


FIGURA 2.4. Ilustración de la ley de Dalton.

Si se aplica la ecuación de estado a cada uno de los componentes, *i*, de la mezcla y a la mezcla, se tendrá, respectivamente:

$$P_iV = n_iRT \quad \text{y} \quad P_TV = n_TRT \qquad n_T = n_A + n_B + n_C \dots = \Sigma n_i$$

y dividiendo una por otra queda $\dfrac{P_i}{P_T} = \dfrac{n_i}{n_T}$

Al término $\dfrac{n_i}{n_T}$ se le denomina **fracción molar de i, X_i**, $\dfrac{P_i}{P_T} = X_i$

A temperatura y presión constantes, la presión parcial de un componente, *i*, en una mezcla de gases, es igual a la presión total ejercida por la mezcla multiplicada por la fracción molar de dicho componente.

$$P_i = P_T X_i$$

2.5. TEORÍA CINÉTICO-MOLECULAR DE LOS GASES

La teoría cinético-molecular fue desarrollada, para los gases, por los físicos Maxwell y Boltzman en la segunda mitad del siglo XIX. Esta teoría utiliza una descripción molecular para explicar el comportamiento macroscópico de la materia y se basa en los siguientes postulados.

1. Las partículas de un gas se mueven al azar, en línea recta, en todas direcciones y con velocidades variables chocando entre sí y con las paredes del recipiente.
2. El volumen de las partículas se considera despreciable comparado con el del gas.
3. Se consideran despreciables las fuerzas de interacción entre las partículas, excepto en un choque, bien entre ellas o con las paredes del recipiente que las contiene.
4. Todos los choques son elásticos. A temperatura constante la energía cinética total de las moléculas permanece constante.
5. La energía cinética media de estas partículas es proporcional a la temperatura absoluta.

Una vez establecida una teoría y para que sea aceptada, sus predicciones han de coincidir con los fenómenos observados. La teoría cinética permite deducir matemáticamente las leyes de los gases, obtenidas mediante experimentación. A continuación, y a modo de ejemplo, veremos esto para la ley de Boyle, la ley de Charles y la ecuación de estado de los gases.

En la teoría cinético-molecular, la presión de un gas es proporcional a la frecuencia de las colisiones con una superficie, es decir al número de colisiones por segundo y a la fuerza que ejerce cada molécula en la colisión.

$$P\alpha \text{ frecuencia de choque} \times \text{fuerza por colisión}$$

La frecuencia de las colisiones con las paredes es a su vez, función de la concentración molecular [número de moléculas por unidad de volumen (*N/V*)] y de la velocidad de las moléculas (*v*), mientras que la fuerza debida a cada molécula depende de la masa (*m*) y de la velocidad molecular. Así:

$$P\alpha\left(\frac{N}{V}\right)\times(v)\times(mv) \qquad P\alpha\frac{N}{V}mv^2$$

Dado que no todas las moléculas, en un instante dado, se mueven a la misma velocidad, υ, debemos hablar de velocidad promedio y por tanto

$$P\alpha \frac{N}{V} m\overline{\upsilon^2}$$

Como tampoco todas las moléculas chocan en ángulo recto hay que hacer un promedio sobre todas las trayectorias, resultando así una constante de proporcionalidad de 1/3:

$$PV = 1/3\ Nm\overline{\upsilon^2} \qquad \text{(ecuación 2.1)}$$

Si a temperatura constante se disminuye el volumen del gas la velocidad permanece constante, pero la concentración molecular aumenta y la presión, por tanto, debe también aumentar.

Así, cuando T = cte $V\alpha \frac{1}{P}$ **Ley de Boyle.**

Si la ecuación 2.1 se pone en función de la energía cinética media de cada molécula ($\bar{e}_c = 1/2\ m\overline{\upsilon^2}$), queda que:

$$PV = 1/3\ Nm\overline{\upsilon^2} = 2/3\ \bar{e}_c N$$

De acuerdo con el postulado número 5 ($\bar{e}_c = 3/2\ kT$)

$PV = NkT$, siendo k la constante de Boltzman (ecuación 2.2)

Si a presión constante, duplicamos la temperatura absoluta de una muestra de gas, la energía cinética media de las moléculas se duplica y la fuerza de las colisiones de las moléculas con las paredes hace que se duplique el volumen

cuando P = cte $T\alpha V$ **Ley de Charles**

La ecuación 2.2 para un mol de gas, donde el número de moléculas que hay es $N = N_A$, quedará como $PV = N_AkT$.

El término N_Ak se puede englobar en otra constante R y $PV = RT$, que para n moles ***PV = nRT***, obteniéndose así, matemáticamente, **la ecuación de estado de los gases**.

2.5.1. Velocidades moleculares: velocidad media y velocidad cuadrática media

Las moléculas de un gas no tienen la misma velocidad y aunque no es posible conocer la velocidad de cada una, si lo es saber el tanto por ciento (%) de moléculas que existen con una determinada velocidad.

El físico James Clerk Maxwell demostró en el siglo XIX que las moléculas siguen la distribución mostrada en la Figura 2.5, donde se pueden ver representadas:

1. **La velocidad más probable,** υ_{mp}**,** que corresponde al máximo de la curva, y es la velocidad que poseen un mayor número de moléculas.
2. **La velocidad media,** $\bar{\upsilon}$**,** que es el promedio de las velocidades moleculares y
3. **La raíz de la velocidad cuadrática media,** υ_{cm}**,** que es igual a la raíz cuadrada del promedio de los cuadrados de las velocidades de todas las moléculas (teniendo en cuenta que $\upsilon_{cm} = \sqrt{\overline{\upsilon^2}}$).

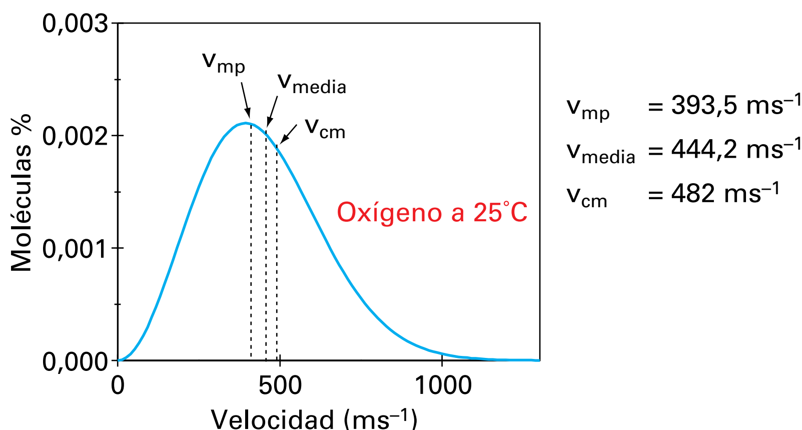


FIGURA 2.5. Distribución de velocidades moleculares del oxígeno a 25 °C.

Si se igualan la ecuación 2.1 y la ecuación de los gases ideales ($PV = RT$), ambas para un mol, se obtiene

$$3RT = N_A m\overline{\upsilon^2}$$

como $N_A m = Pm$ (masa molar), que es la masa de 1 mol de moléculas

$$3RT = Pm\overline{v^2} \qquad \overline{v^2} = \frac{3RT}{Pm}$$

y

$$v_{cm} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{Pm}} \qquad R = 8{,}3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

La velocidad cuadrática media es directamente proporcional a la temperatura e inversamente proporcional a la masa molecular del gas. Su valor es muy próximo y no coincide con el de la velocidad media, $\bar{v}$, aunque ambos están relacionados por la expresión

$$\bar{v} = \mathbf{0{,}921}\sqrt{\overline{v^2}}$$

Al aumentar la temperatura, el máximo de la curva se desplaza hacia la derecha, lo que significa que aumenta el número de moléculas con velocidades más altas.

2.5.2. Difusión y efusión. Ley de Graham

Cuando dos gases se ponen en contacto, se mezclan entre sí rápida y uniformemente. **La difusión** es el movimiento de un gas a través de otro, llamándose **efusión** al proceso mediante el cual el gas pasa a través de un pequeño orificio.

Graham, en 1846, encontró experimentalmente que:

> *«La velocidad de efusión de un gas es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la densidad o de la masa molecular del gas, a temperatura y presión constantes».*

$$\frac{\text{Velocidad de efusión de } A}{\text{Velocidad de efusión de } B} = \frac{v_A}{v_B} = \sqrt{\frac{d_B}{d_A}} = \sqrt{\frac{Pm_B}{Pm_A}}$$

Esta ley es aplicable a los procesos de efusión de gases, solamente a presiones muy bajas y cuando el orificio de salida del gas es muy pequeño, de forma que no haya colisiones entre las moléculas.

2.6. GASES REALES

A presiones por encima de una atmósfera y temperaturas bajas, el comportamiento de los gases se separa del comportamiento ideal. Una medida de la desviación del comportamiento ideal de un gas es su **factor de compresibilidad**, que es igual al cociente *PV/nRT*. Cuanto más próximo a 1 (que es el valor para los gases ideales) sea este cociente para un gas real, más se aproximará su comportamiento al de un gas ideal. La ecuación siguiente, propuesta por **van der Waals:**

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

en la que *a y b* son constantes, cuyo valor depende del gas considerado, permite realizar cálculos para los gases, en un intervalo de presión y temperatura más amplio que el permitido por la ecuación de los gases ideales, mediante la introducción de dos términos correctores. Así,

- El término n^2a/V^2 se introduce como sumando para corregir la existencia de fuerzas intermoleculares que hacen que la presión medida sea menor que la ideal. Estas fuerzas son significativas a presiones elevadas y temperaturas bajas.
- El término ***nb*** se introduce, ya que a presiones elevadas el volumen de las moléculas no es despreciable, como predice la ley de Boyle, en comparación con el volumen total disponible.

LÍQUIDOS

En el Tema 1 se clasificaron los sólidos de acuerdo a su tipo de enlace y se analizaron sus propiedades fisicoquímicas, dedicandose la primera parte de este capítulo al estudio del estado gaseoso.

Sin embargo, dado que muchas reacciones, tanto en la naturaleza como en la industria transcurren en estado líquido, expondremos a continuación sus propiedades físicas más importantes, así como las transformaciones de unos estados a otros, es decir los cambios de estado.

2.7. PROPIEDADES DE LOS LÍQUIDOS

Se sabe que en los líquidos las moléculas están mucho mas juntas que en los gases. Por tanto, propiedades como punto de ebullición, presión

de vapor, viscosidad, tensión superficial y entalpía de vaporización van a depender de la fortaleza de las interacciones entre sus partículas.

El estado líquido es un estado de agregación de la materia intermedio entre el estado sólido y el estado gaseoso. Los líquidos se parecen a los sólidos en que tienen un volumen fijo y son muy poco compresibles. Sin embargo, no tienen una forma definida y pueden fluir como los gases aunque a menor velocidad debido a que su viscosidad es mucho mayor.

La viscosidad es la resistencia que presenta un fluido, en este caso un líquido, a fluir. Depende de la densidad del fluido y generalmente disminuye cuando aumenta la temperatura.

La tensión superficial, es la energía necesaria para aumentar la superficie de un líquido por unidad de área. Se representa por la letra, γ, y al igual que la viscosidad disminuye al aumentar la temperatura.

La magnitud de la tensión superficial en la interfase sólido-líquido depende de dos tipos de fuerzas:

- Fuerzas de adhesión, que son fuerzas entre moléculas diferentes (S-L) y
- Fuerzas de cohesión, que son fuerzas entre moléculas semejantes (S-S) y (L-L).

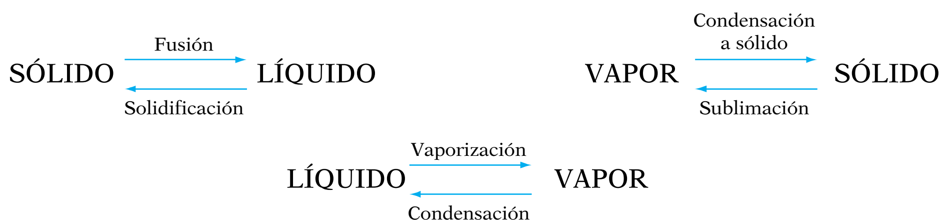
Cuando se rompe un termómetro y el mercurio cae al suelo, vemos que no se extiende sino que forma gotas esféricas. Esto es debido a que las fuerzas Hg-Hg (fuerzas de cohesión) son mucho mayores que las fuerzas de adhesión. El Hg tienen una tensión superficial muy grande (no suele mojar a ningún sólido).

2.8. CAMBIOS DE FASE

Al producirse una reacción es frecuente que ocurra un cambio de estado o cambio de fase, con absorción o desprendimiento de energía.

- Los cambios de estado sólido ⇒ líquido o líquido ⇒ vapor necesitan energía, generalmente en forma de calor. Son procesos endotérmicos, mientras que
- Los cambios de estado gas ⇒ líquido o líquido ⇒ sólido son cambios exotérmicos, se desprende energía.

A continuación se representan los distintos cambios de estado y como se les denomina.



Equilibrio líquido-gas

Se denomina **vaporización** al paso del estado líquido al estado gaseoso. Este proceso se favorece cuando:

- aumenta la temperatura,
- aumenta la superficie del líquido o
- disminuyen las fuerzas intermoleculares.

Se trata de un proceso endotérmico en el que al calor necesario para evaporar una determinada cantidad de líquido a presión constante se le denomina **entalpía de vaporización**. El proceso inverso, es decir el paso de vapor a líquido se llama **condensación**. Es un proceso exotérmico en el que:

$$\Delta H_{\text{condensación}} = -\,\Delta H_{\text{vaporización}}$$

Cuando el proceso de vaporización se realiza en un recipiente cerrado, la vaporización y condensación transcurren simultáneamente; llega un momento en que las velocidades de ambos procesos se igualan. Cuando esto ocurre, se dice que ha alcanzado el equilibrio, un equilibrio que es dinámico (ver Tema 3) y en el que el número de moléculas que se evaporan por unidad de tiempo es igual al número de moléculas que condensan. Una vez alcanzado el equilibrio, la presión ejercida por la fase vapor es constante y se le llama **presión de vapor del líquido**. La presión de vapor depende de cada sustancia y aumenta exponencialmente con la temperatura.

Al calentar un líquido en un recipiente abierto se observa la formación de burbujas en su interior. Cuando las burbujas suben a la superficie y se rompen, se dice que el líquido **hierve**. Un líquido hierve a una temperatura, **llamada temperatura o punto de ebullición**, a la cual su presión de vapor es igual a la presión externa. Si la presión externa es igual a 1 atmósfera hablamos entonces de **punto de ebullición normal**. Cuando un líquido hierve su temperatura permanece constante mientras se sumi-

nistre calor. El punto de ebullición de un líquido aumenta significativamente con la presión, siendo este el fundamento de las ollas a presión. En ellas, al alcanzarse presiones superiores a 1 atmósfera, el agua hierve a temperatura más alta y los alimentos se cuecen en menos tiempo.

Equilibrio sólido-líquido

Al cambio de fase sólido-líquido se le denomina **fusión** y a la temperatura a la que este cambio ocurre, es decir a la temperatura a la cuál las fases sólida y líquida coexisten en equilibrio, **punto de fusión**. La temperatura de fusión es característica de cada sustancia y al contrario de lo que ocurría con la de ebullición varía muy poco con la presión.

El proceso inverso, de transformación de un líquido en sólido, se llama **congelación o solidificación** y a la temperatura a la que ocurre **punto de congelación**. El punto de fusión de un sólido y el punto de congelación de su líquido son iguales.

Si se calienta o se extrae calor de una mezcla sólido-líquido en equilibrio, la temperatura permanece constante mientras el sólido funde o el líquido solidifica. A la cantidad de calor necesaria para fundir un sólido a presión y temperatura constantes se denomina **entalpía de fusión**. La **entalpía de solidificación** es igual a la entalpía de fusión pero con signo cambiado.

$$\Delta H_{\text{fusión}} = -\Delta H_{\text{solidificación}}$$

Equilibrio sólido-gas

Se conoce como **sublimación** el paso directo de la fase sólida a la fase gaseosa. Al proceso contrario, paso de la fase gas a fase sólida se le denomina **condensación a sólido o deposición**. Al calor absorbido por un sólido al pasar a gas, a temperatura y presión constantes, se llama **entalpía de sublimación** y

$$\Delta H_{\text{sublimación}} = \Delta H_{\text{fusión}} + \Delta H_{\text{vaporización}}$$

2.9. DIAGRAMAS DE FASE

Un diagrama de fases es una forma gráfica de representar las condiciones de presión y temperatura bajo las cuales son estables los diferen-

tes estados físicos de una sustancia. En la Figura 2.6 hemos representado el diagrama de fases del agua, en el que se pueden diferenciar:

— Tres regiones delimitadas por tres curvas que representan las condiciones de presión y temperatura donde es estable una sola fase de la sustancia, sólida, líquida o vapor.

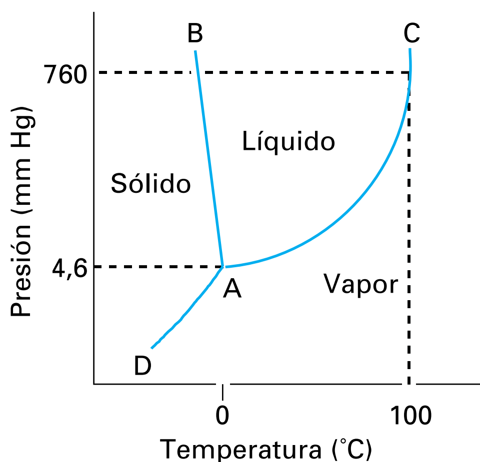


FIGURA 2.6. Diagrama de fases para el agua (no está a escala).

— Tres curvas A-B; A-C y A-D que representan las condiciones de presión y temperatura en las que existen en equilibrio las fases sólido-líquido; líquido-vapor y sólido-vapor, respectivamente. Como se ha comentado anteriormente y puede verse en el diagrama, la curva sólido-líquido (A-B) varía muy poco con la presión. En el caso del agua, al ser una de las pocas sustancias en las que la fase sólida es menos densa que la líquida, un aumento de la presión desplaza el equilibrio (de acuerdo con el principio de Le Chatelier, Tema 3) hacia la formación de líquido, disminuyendo así el punto de fusión.

— El punto **A** donde se cortan las tres líneas se llama **punto triple** y representa las condiciones de presión y temperatura en las que pueden existir en equilibrio los tres estados de agregación de la sustancia.

Cuando la presión de vapor del punto triple es superior a la atmosférica, como ocurre en el caso del yodo, la fase líquida no es estable en condiciones atmosféricas y el sólido sublima.

DISOLUCIONES

Tanto en el laboratorio como en la industria, hay muchas reacciones en las que intervienen gases. Sin embargo, la mayor parte de las reacciones químicas se llevan a cabo en disolución, de ahí su importancia a nivel industrial y en procesos relacionados con la vida.

Los análisis clínicos, encaminados a detectar posibles alteraciones en la salud humana, se basan en la determinación de parámetros característicos en fluidos como sangre y orina, que son disoluciones.

Continuamente, y quizá sin apreciarlo, se consume y manejan disoluciones. La leche, el café, los zumos, el caldo, el champú, los detergentes, la lejía o el mismo amoníaco del que se habló anteriormente, y que disuelto en agua tiene muchas aplicaciones, entre otras las de actuar como fertilizante y como producto doméstico de limpieza, son algunos ejemplos de disoluciones.

Las disoluciones tienen propiedades particulares, entre ellas el descenso del punto de congelación que experimentan en relación con el del disolvente puro, lo que hace que algunas sustancias como el etilenglicol puedan emplearse como mezclas anticongelantes en los automóviles.

Pero **¿qué es una disolución?, ¿qué tipos de disoluciones existen?, ¿cómo afectan a la solubilidad de una sustancia los cambios de presión y temperatura?** o **¿de qué depende cuanto desciende el punto de congelación de una disolución?**, son algunas de las cuestiones que se abordarán en esta tercera parte del tema.

2.10. NATURALEZA Y TIPO DE DISOLUCIONES

Una disolución es una **mezcla homogénea** de dos o más sustancias diferentes en proporciones variables. Se dice que una mezcla es homogénea porque es uniforme en cuanto a composición y características, es decir, porque consta de una sola fase, como sería el caso de la sal común disuelta en agua.

Cada una de las sustancias que forman la mezcla se denomina **componente**. **El disolvente** es el componente presente en mayor cantidad o aquél que no cambia de estado al realizarse la disolución, mientras que los otros integrantes de la disolución reciben el nombre de **solutos.** Así, por ejemplo, si se mezclan CO_2 (g) y H_2O (l) el disolvente será el agua y el soluto el CO_2, independientemente de la proporción en que lo hagan, ya que la disolución resultante será líquida.

Según el estado de agregación de los componentes, es posible distinguir entre:

- **Disoluciones gaseosas**: cuando se trata de una mezcla homogénea de gases. Por ejemplo el aire.

- **Disoluciones líquidas**: aquéllas que resultan de la disolución de un gas en un líquido, como por ejemplo el agua carbonatada (disolución saturada de CO_2 en agua) o el SO_2 en agua, responsable de que la lluvia sea más ácida. También son líquidas las disoluciones de un sólido en un líquido (azúcar en agua).
- **Disoluciones sólidas**: las que se pueden obtener por disolución de un gas en un sólido (H_2 en Pt), de un líquido en un sólido (Hg en Ag y Sn) o de un sólido en otro sólido, caso de las aleaciones metálicas como Au-Ag, Au-Cu o Cu-Zn (bronce).

Por otro lado y atendiendo a su capacidad para disolver un soluto, se puede clasificar una disolución como:

- **Disolución saturada:** disolución en la que no puede disolverse más soluto (Fig. 2.7). La cantidad de soluto disuelto se conoce como **solubilidad,** se expresa normalmente en gramos de soluto por 100 gramos o 100 mL de disolvente y su valor depende de la temperatura.
- **Disolución no saturada:** aquélla en la que es posible disolver más cantidad de soluto.
- **Disolución sobresaturada:** la que contiene más cantidad de soluto disuelto que una disolución saturada. Estas disoluciones son muy inestables, de forma que al añadir un pequeño cristal del soluto, a modo de semilla, rápidamente el exceso de soluto en la disolución precipita en forma de cristales.



FIGURA 2.7. Al disolver 70 g de $CuSO_4$ en 100 mL de H_2O a 80 °C, se formará una disolución saturada que tendrá 20 g de $CuSO_4$ sólido (solubilidad del $CuSO_4$ a 80 °C = 50 g/100 mL).

2.11. CONCENTRACIÓN DE UNA DISOLUCIÓN

El estudio cuantitativo de una disolución conlleva conocer su concentración. A la cantidad (masa o volumen) de soluto presente en una cantidad (masa o volumen) de disolvente o disolución se le llama **concentración**. Es posible utilizar distintas unidades de concentración. Así:

- *Porcentaje en masa*. Masa de soluto en gramos por 100 gramos de disolución.
- *Porcentaje en masa/volumen*. Gramos de soluto contenidos en 100 mL de disolución.
- *Porcentaje en volumen*. Volumen de soluto en mL por 100 mL de disolución.
- *Fracción molar* (X_A) de un componente A. Número de moles de ese componente dividido por el número total de moles de todos los componentes de la disolución. La suma de las fracciones molares de todos los componentes de la disolución es igual a 1. La fracción molar, igual que el porcentaje en masa carece de unidades.
- *Molaridad (M)*. Cantidad de soluto, expresada en moles, en 1 L de disolución.
- *Normalidad (N)*. Número de equivalentes-gramo en un litro de disolución. El equivalente de una sustancia es, en general, función del tipo de reacción en que esta interviene. Por ejemplo el equivalente del $H_2Cr_2O_7$, como ácido, es igual a su masa molecular dividida entre 2, mientras que como oxidante, cuando pasa a Cr^{+3}, es igual a 1/6 de su masa molecular.
- *Molalidad (m)*. Número de moles de soluto disueltos en 1 kg de disolvente.

2.12. FUERZAS INTERMOLECULARES EN UN PROCESO DE DISOLUCIÓN

Sabemos que sustancias como el azúcar, la sal o el alcohol etílico se disuelven en agua. Pero**, ¿por qué estas sustancias son solubles en agua y por qué no lo son otras, como la gasolina o el aceite?** Para encontrar respuestas a estos interrogantes hay que conocer qué sucede a nivel molecular cuando se forma una disolución, qué fuerzas existen entre las moléculas y como contribuyen a la energía requerida para que se produzca dicho proceso. (Fuerzas intermoleculares, ver Tema 1).

La facilidad con la que un soluto se va a dispersar en un disolvente dado, dependerá de dos factores que acompañan al proceso: el factor energético y otro factor relacionado con el grado de desorden (ver Tema 3). El primero de ellos depende, a su vez, de la fortaleza relativa de tres tipos de interacciones (Fig. 2.8):

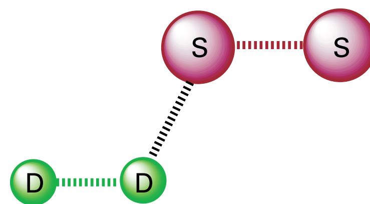


FIGURA 2.8. Interacciones S-S, D-D y S-D.

— Interacciones soluto-soluto (S-S).
— Interacciones disolvente-disolvente (D-D).
— Interacciones soluto-disolvente (S-D).

Para vencer las fuerzas de atracción S-S y D-D es necesario aportar una energía, ΔH_1 y ΔH_2 respectivamente, ya que ambos procesos son endotérmicos. La unión, sin embargo, de las partículas S-D es un proceso exotérmico en el que se libera una energía, ΔH_3. La entalpía de la disolución vendrá dada por la expresión:

$$\Delta H_{\text{disolución}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

De acuerdo con la intensidad relativa de estos tres tipos de interacciones, podemos tener tres situaciones diferentes.

1. Que las fuerzas S-S y D-D sean mucho mayores que las fuerzas S-D, como ocurre con una mezcla de agua y gasolina. En este caso la suma de $\Delta H_1 + \Delta H_2$ será mucho mayor que ΔH_3, el proceso será endotérmico y no se producirá disolución.
2. Que las fuerzas S-S y D-D sean menores que las fuerzas S-D. El proceso será exotérmico y se producirá disolución, como ocurre cuando se mezclan acetona y agua (Fig. 2.9).

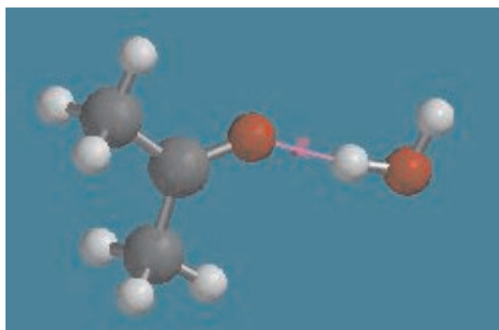


FIGURA 2.9. Enlace de hidrógeno (malva) entre las moléculas de acetona y agua.

3. Que las fuerzas S-S y D-D sean algo mayores que las S-D, lo que hará que el proceso sea endotérmico. Se podrá, entonces, producir o no la disolución.

Que se produzca disolución, aunque el proceso sea endotérmico como ocurre con las mezclas de acetona y disulfuro de carbono (CS_2), es debido a la influencia del factor entrópico, ΔS. Cuando soluto y disolvente se mezclan, aumenta generalmente el desorden, lo que suele favorecer el proceso de disolución.

Es importante recordar que si:

- $\Delta H < 0$ se producirá disolución.
- $\Delta H > 0$ se producirá disolución, si ΔS es > que ΔH y no se producirá disolución si ΔS es < que ΔH

Hay una frase muy conocida que resume todo lo anterior, y que es: «Semejante disuelve a semejante.»

Cuando se trata de mezclas de gases, las fuerzas de interacción entre moléculas son débiles y el aumento del desorden es entonces muy significativo y mucho más importante que ΔH.

Intente ahora encontrar una explicación de **por qué el azúcar y la sal son solubles en agua o por qué la gasolina y el aceite no lo son** (ver ejercicio de autocomprobación 3).

2.13. FACTORES EXTERNOS QUE AFECTAN A LA SOLUBILIDAD

Se ha visto ya que las fuerzas intermoleculares determinan en primera instancia la solubilidad de un soluto en un disolvente dado. Veamos ahora la influencia de factores externos como la presión y la temperatura.

2.13.1. Efecto de la temperatura

La solubilidad de sólidos iónicos en agua depende de la energía de hidratación y de la energía reticular y aumenta generalmente con la temperatura, debido a que suelen ser procesos endotérmicos (ver principio de Le Chatelier, Tema 3). Este aumento es grande en algunas sales como

$NaNO_3$ y $CaCl_2$. En el caso del $CuSO_4$ el incremento es menor y para el NaCl, la solubilidad aumenta sólo ligeramente con la temperatura. Entre las sales cuya solubilidad disminuye con la temperatura encontramos al NH_4NO_3 y esta propiedad se aprovecha para la preparación de compresas de frío instantáneo.

La solubilidad de líquidos en líquidos (miscibilidad), es muy diferente de unos a otros por lo que es difícil extraer conclusiones con carácter general.

La solubilidad de la mayoría de los gases disminuye al aumentar la temperatura, debido a que estos procesos de disolución son, en general, exotérmicos.

Purificación de sustancias por recristalización

Esta técnica aprovecha la diferente solubilidad que presentan los sólidos, en un disolvente dado, con la temperatura. Para purificar sustancias por recristalización, se han de realizar los siguientes pasos:

— Elegir un disolvente apropiado en el que la solubilidad del compuesto aumente con la temperatura.

— Disolver en caliente la sustancia impura en la mínima cantidad de disolvente para obtener una disolución concentrada.

— Dejar enfriar la disolución. La solubilidad disminuye con la temperatura y llega un momento en que la sustancia deseada cristaliza. Las impurezas se encuentran normalmente en pequeñas cantidades, que no llegan a saturar la disolución y permanecen disueltas.

— Filtrar para separar los cristales de la disolución y

— Lavar los cristales con disolvente puro.

2.13.2. Efecto de la presión

La presión afecta muy poco a la solubilidad de sólidos y líquidos. En el caso de los gases, variaciones en la presión afectan a su solubilidad en un disolvente mucho más de lo que lo hace la temperatura. La variación de la solubilidad de un gas con la presión puede expresarse mediante la siguiente ecuación, conocida como **ley de Henry:**

$C = k_H P_{gas}$, donde, C es la solubilidad del gas en el disolvente,

P_{gas}, la presión parcial del gas sobre la disolución y

k_H, una constante que depende de la temperatura.

Este químico inglés encontró que:

«A temperatura constante, la solubilidad de un gas en un disolvente dado, siempre que no haya reacción entre ambos, aumenta a medida que la presión del gas aumenta».

La ley de Henry no es aplicable a altas presiones.

Una aplicación práctica de esta ley la encontramos en cualquier bebida gaseosa. El gas que contienen disuelto es dióxido de carbono (CO_2). Al abrir la botella o lata, la presión de CO_2 sobre la disolución disminuye y el gas escapa de la disolución, produciendo burbujas (disminuye su solubilidad).

2.14. PROPIEDADES COLIGATIVAS DE LAS DISOLUCIONES DE NO ELECTROLITOS

El descenso de la presión de vapor, el aumento del punto de ebullición, el descenso del punto de fusión y la presión osmótica, son propiedades físicas de las disoluciones que reciben el nombre de **propiedades coligativas** porque dependen del número y no de la naturaleza, de las partículas de soluto disueltas en una cantidad definida de disolvente.

El efecto que producen las sustancias disueltas sobre las propiedades de un disolvente líquido en una disolución de no electrolitos fue descrito por el químico francés F. M. Raoult en la década de 1880.

A continuación se verá cada una de las propiedades coligativas para disoluciones con sólo dos componentes, soluto (S) y disolvente (D).

2.14.1. Descenso de la presión de vapor

Se ha comprobado experimentalmente que la presencia de un soluto no volátil en una disolución disminuye la presión de vapor del disolvente en dicha disolución. Esto es debido a que al estar parte del volumen de la disolución ocupado por las moléculas de soluto, el número de partículas de disolvente por unidad de superficie será menor y también lo será su presión de vapor. **La ley de Raoult** establece que:

«La presión de vapor de un disolvente, P_D, en una disolución ideal, que contiene un soluto no volátil y no ionizable es directamente proporcional a la fracción molar del disolvente, X_D, en la disolución».

$$\boldsymbol{P_D = X_D P^o_D}$$

siendo P^o_D la presión de vapor del disolvente puro y

P_D la presión de vapor del disolvente en la disolución.

Al tratarse de una disolución que contiene un soluto no volátil, la presión de vapor de la disolución será igual a la presión de vapor del disolvente. $P_{disolución} = P_{disolvente}$ y el descenso que experimenta la presión de vapor del disolvente, ΔP_D, será igual a:

$$\Delta P_D = P^o_D - P_D = P^o_D - (X_D P^o_D) = P^o_D(1 - X_D)$$

y como sólo hay dos componentes, S y D

$$X_S + X_D = 1 \qquad \text{y} \qquad \Delta P_D = P^o_D X_S$$

La ley de Raoult en este caso es válida y aplicable al disolvente sólo para disoluciones diluidas (aquellas en las que X_D es cercana a 1).

Cuando una disolución está formada por dos componentes volátiles A y B, en los que existen fuerzas de interacción muy similares, como ocurre con mezclas de heptano y octano o de benceno (C_6H_6) y tolueno (C_7H_8), (Fig. 2.10), cada componente en la disolución se comporta como si estuviera puro. La presión de vapor de cada componente obedece la ley de Raoult,

$$P_A = X_A P^o_A \qquad \text{y} \qquad P_B = X_B P^o_B$$

y la presión total, de acuerdo con la ley de Dalton (apartado 2.4) es:

$$P_T = P_A + P_B = X_A\, P^o_A + X_B\, P^o_B$$

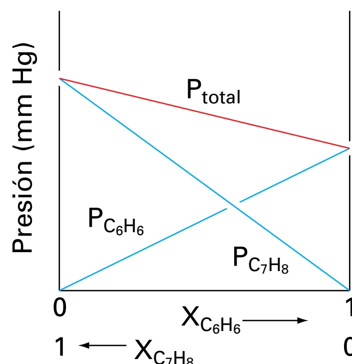


FIGURA 2.10. Diagrama presión de vapor-fracción molar para una disolución de benceno-tolueno.

Las disoluciones que obedecen la ley de Raoult son disoluciones ideales y en ellas el $\Delta H_{disolución}$ es cero. Muchas disoluciones diluidas se comportan como ideales, pero la mayor parte de las disoluciones reales se apartan, en mayor o menor grado, del comportamiento ideal, lo que depen-

de principalmente, de la naturaleza de las fuerzas intermoleculares existentes entre las distintas partículas que se encuentran en la disolución.

Se tiene así:

— Disoluciones cuyas presiones de vapor son superiores a las que predice la ley de Raoult. Presentan una desviación positiva del comportamiento ideal. El proceso de disolución es endotérmico, como ocurre en una mezcla de acetona (CH_3COCH_3) y disulfuro de carbono (CS_2), en las que las interacciones (S-S) y (D-D) son mayores que las (S-D).

— Disoluciones cuyas presiones de vapor son inferiores a las esperadas al aplicar la ley de Raoult. Presentan una desviación negativa con respecto al comportamiento ideal. Se trata de procesos exotérmicos y como ejemplo se pueden citar las mezclas etanol-agua o propanol-agua, donde las fuerzas (S-S) y (D-D) son menores que las correspondientes (S-D).

2.14.2. Elevación de la temperatura de ebullición y descenso del punto de congelación

En la Figura 2.11, están representadas las curvas de presión de vapor, fusión y sublimación, para un disolvente puro (**azul**) y para una disolución (**rojo**) que contiene un soluto no volátil. Los **puntos de ebullición** y **puntos de fusión normales** en el diagrama son las temperaturas a las que la línea horizontal trazada a P = 1 atm corta a las curvas líquido-vapor y sólido-líquido respectivamente.

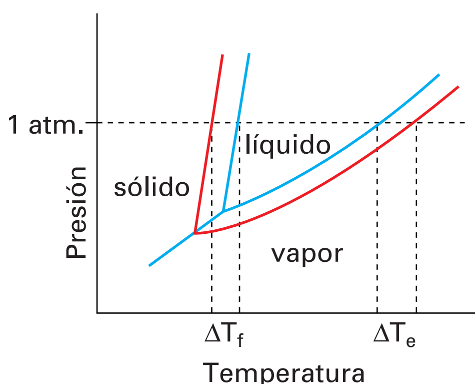


FIGURA 2.11. Diagrama presión de vapor-temperatura de un líquido puro (azul) y de una disolución (rojo).

Se ha visto que la presión de vapor de un disolvente, a una temperatura dada, disminuye con la presencia de un soluto disuelto. Por tanto y para que la presión de vapor de la disolución sea igual a 1 atmósfera, la disolución ha de calentarse a una temperatura más alta que el disolvente puro.

$$\Delta T_{\text{ebullición}} = T_{\text{ebullición disolución}} - T_{\text{ebullición disolvente}}$$

La curva de fusión sólido-líquido de la disolución, al igual que la curva líquido-vapor, está desplazada también a temperaturas más bajas que la del disolvente puro. Debido a esto, la intersección de la línea horizontal trazada a presión de 1 atmósfera con la curva de fusión sólido-líquido de la disolución ocurre a una temperatura más baja que para el punto de congelación del disolvente puro.

$$\Delta T_{\text{fusión}} = T_{\text{fusión disolvente}} - T_{\text{fusión disolución}}$$

De acuerdo con la ley de Raoult:

«La elevación del punto de ebullición (ΔT_e) al igual que el descenso del punto de congelación (ΔT_f) de una disolución son proporcionales a la fracción molar del soluto».

En disoluciones diluidas la fracción molar del soluto es proporcional a su molalidad, y podemos. Podemos escribir entonces

$$\Delta T_e = K_e m \qquad \text{y} \qquad \Delta T_f = K_f m$$

donde: m es la molalidad del soluto y

K_e y K_f son constantes denominadas de elevación molal del punto de ebullición y de descenso molal de la temperatura de congelación respectivamente. Dependen del disolvente y son función de la temperatura

Anticongelantes y mezclas frigoríficas

Los anticongelantes, utilizados para evitar la congelación del agua en los radiadores de los automóviles, se basan en el descenso del punto de congelación de un disolvente al agregarle un soluto. Uno de los más utilizados es el etilenglicol (CH_2OH-CH_2OH). Estas sustancias elevan el punto de ebullición de la disolución y, por tanto, protegen también el radiador en verano al disminuir las pérdidas de disolvente.

La mezcla NaCl (s)-hielo, permite alcanzar temperaturas inferiores a 0 °C y se utiliza para conservar alimentos. El NaCl se emplea también para eliminar el hielo y la nieve en calles y carreteras.

2.14.3. Presión osmótica

Se denomina **ósmosis** al paso, de forma espontánea, de moléculas de disolvente a través de una membrana semipermeable desde una disolución diluida a otra de mayor concentración.

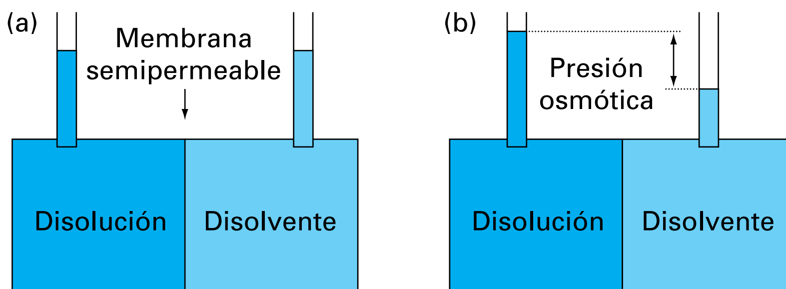


FIGURA 2.12. Presión osmótica.

La Figura 2.12 (a) muestra un recipiente que contiene disolvente puro y una disolución separados por una membrana semipermeable. Al principio el nivel en los dos tubos es el mismo. Según pasa el tiempo el nivel en el tubo del lado izquierdo va subiendo debido a que la velocidad con la que pasa el disolvente a la disolución es mayor que la velocidad opuesta. La altura sigue aumentando hasta que la presión hidrostática ejercida por el disolvente (Fig. 2.12 (b)) es suficiente para que ambas velocidades se igualen. A esta presión externa, que compensa el proceso de ósmosis, se le denomina **presión osmótica,** π, de la disolución. Depende de la concentración de la disolución, aumenta con la temperatura y puede calcularse, para disoluciones diluidas de no electrolitos mediante la siguiente ecuación:

$$\pi V = nRT \quad ; \quad \pi = \frac{n}{V}RT = cRT$$

siendo c = concentración de la disolución en moles L^{-1}

V = volumen de la disolución

R = constante de los gases = 0,082 atm L K^{-1} mol^{-1}

T = temperatura Kelvin

Para disoluciones acuosas diluidas, la molaridad es casi igual a la molalidad y tenemos que:

$$\boldsymbol{\pi = mRT}$$

Si se aplica una presión mayor que la hidrostática a la disolución concentrada, el proceso de ósmosis se invierte y se produce la salida de disolvente de la disolución concentrada. Este proceso denominado de **ósmo-**

sis inversa puede aplicarse para eliminar sustancias disueltas en aguas residuales y evitar o paliar así la contaminación ambiental, o para la obtención de agua potable a partir del agua del mar.

Determinación de masas molares

A partir de medidas de ΔT_e (ebulloscopía), de ΔT_f (crioscopía) o de la presión osmótica es posible determinar la masa molar de un soluto disuelto. La crioscopía se utiliza mucho más que la ebulloscopía debido a que:

— Es más fácil medir con precisión puntos de fusión que de ebullición y

— Los valores de K_f son mayores que los de K_e, lo que hace que el error cometido en la medida sea menor.

No obstante, la medida de la presión osmótica, al ser una magnitud más grande, es el método más utilizado sobre todo en el caso de solutos con masas molares muy grandes.

2.15. PROPIEDADES DE LAS DISOLUCIONES DE ELECTROLITOS

El químico holandés van't Hoff encontró, que algunas disoluciones acuosas mostraban valores anómalos de las propiedades coligativas. Se obtenían valores más altos de lo esperado, como si la disolución estuviera más concentrada.

Aunque no pudo explicar estos hechos introdujo un factor de corrección, llamado **factor de van't Hoff, *i***, que permitiera aplicar las leyes de las propiedades coligativas a disoluciones con diferentes solutos. van't Hoff definió este factor como la relación entre el valor experimental de una propiedad coligativa y el valor calculado como si el soluto fuera un no electrolito.

$$i = \frac{\Delta T_f \text{ (experimental)}}{\Delta T_f \text{ (calculado)}}$$

y las ecuaciones vistas en el apartado 2.14, se transformarían respectivamente en:

$$\Delta T_e = iK_e m$$

$$\Delta T_f = iK_f m \qquad \text{y} \qquad \pi = imRT$$

Svante Arrhenius con su teoría de la disociación electrolítica permite explicar, que solutos diferentes tengan valores de i diferentes. Predice así, que:

— Para solutos de no electolitos como urea, glucosa, sacarosa..., ***i*** es igual a 1.

— Para electrolitos fuertes (sustancias completamente ionizadas en disolución acuosa), ***i*** será función del número de moles de iones por mol de soluto disuelto. Así, para KBr, ***i*** = 2 y para Na_2SO_4, ***i*** = 3.

— Para electrolitos débiles (sustancias parcialmente ionizadas en disolución acuosa), como el HCN (ácido cianhídrico) que no están totalmente ionizados, el valor de ***i*** estaría comprendido entre 1 y 2.

Sin embargo, la teoría de Arrhenius falla en el caso de electrolitos fuertes. Así, por ejemplo, el valor de ***i*** para el KBr solo es igual a 2 en disoluciones muy diluidas en las que no hay interacciones entre las partículas. Para disoluciones de KBr 0,10 m y 1,0 m, los valores de i son 1,88 y 1,77 respectivamente.

Las teorías de **Debye y Huckel** permiten hacer cálculos en disoluciones de electrolitos, introduciendo una concentración «efectiva» llamada actividad que tiene en cuenta las interacciones entre las partículas disueltas.

2.16. COLOIDES

Los **coloides** representan un estado intermedio de mezcla, entre las disoluciones verdaderas y las mezclas heterogéneas, en los que las partículas de soluto o **fase dispersa** se suspenden en el disolvente o **medio dispersante**.

Una partícula coloidal debe tener una o más de sus dimensiones (largo, ancho o espesor) comprendidas entre 1 y 1.000 nm. Son partículas lo suficientemente pequeñas para que no sedimenten y a la vez lo suficientemente grandes para que la disolución se aprecie con turbidez. Las mezclas coloidales tienen la propiedad de dispersar en todas direcciones la luz que pasa a su través, lo que se conoce como **efecto Tyndall**.

Pero **¿qué hace que las partículas de un coloide se encuentren suspendidas y no sedimenten?** Se trata de partículas finamente divididas, con una gran relación superficie/volumen que **adsorben** fácilmente iones

procedentes de la disolución y adquieren una carga neta. Es la repulsión entre partículas cargadas del mismo signo lo que hace que un coloide no sedimente.

Dependiendo del estado físico (sólido, líquido o gas) de la fase dispersa y del medio dispersante se obtienen distintas clases de coloides. El «smog» muy importante en la contaminación ambiental (tema 9) es un coloide en el que el medio dispersante es una niebla y la fase dispersa un sólido o un líquido.

Ejercicios de autocomprobación

1. *a)* Un recipiente cerrado contiene 2 moles de nitrógeno y 2 moles de oxígeno. Si la temperatura permanece constante, ¿en cuál de los dos gases las moléculas tendrán mayor velocidad media? *Razonar la respuesta.*

Datos: Masas atómicas del O = 16,0; N = 14,0.

b) Calcular las presiones parciales de tres gases *A, B* y *C*, sabiendo que la presión total es de 1.000 mm de Hg y que las fracciones molares de *B* y *C* son el doble y el cuádruple de la de *A*, respectivamente.

2. La adsorción de amoníaco gas sobre ácido sulfúrico líquido, conduce a la obtención de sulfato amónico. Calcular:

a) Los litros de amoníaco gas, medidos a 30 °C y 760 mm de Hg que serán necesarios para preparar 50 Kg de sulfato amónico del 85% de riqueza.

b) Los litros de una disolución de ácido sulfúrico de densidad 1,7 g/mL y del 90% de riqueza que se consumirán.

Datos: Masas atómicas: S = 32,0; H = 1,0; N = 14,0; O = 16,0.

3. Dar una explicación *razonada* a cada uno de los hechos siguientes:

a) El azúcar y la sal común son solubles en agua.

b) La gasolina y el aceite son insolubles (inmiscibles) en agua.

c) A una temperatura dada, los sólidos de punto de fusión bajo son más solubles en un disolvente determinado que aquellos con estructura parecida y que poseen puntos de fusión más elevados.

4. En dos recipientes *A* y *B* se preparan soluciones conteniendo, respectivamente, 20 g de NaCl en 1 L de agua y 20 g de NaBr en 1 L de agua. Indicar, *razonando la respuesta,* cuál será:

a) La disolución de mayor punto de ebullición.

b) La de mayor punto de congelación.

c) La de mayor presión de vapor.

d) Si los dos recipientes se unen mediante un dispositivo provisto de una membrana semipermeable, ¿cuál sería la dirección en la que pasaría el agua?.

Datos: Masas atómicas Na = 23,0; Cl = 35,5; Br = 79,9.

5. Una disolución acuosa de cloruro sódico tiene una densidad de 1,18 g/mL. Cuando se toman 52,6 g de esa solución y se deja evaporar el agua, queda un residuo sólido de NaCl que pesa 12,4 g. Calcular:

a) La molaridad de la disolución.

b) Su normalidad.

c) Su tanto por ciento en peso.

Soluciones a los ejercicios de autocomprobación

1. *a)* De acuerdo con la expresión $\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\dfrac{3RT}{Pm}}$ la velocidad cuadrática media, $\overline{v^2}$, de un gas es inversamente proporcional a su masa molecular. Por otro lado, la velocidad media, $\bar{v}$, de un gas es proporcional a su velocidad cuadrática media, según:

$$\bar{v} = 0{,}921\sqrt{\overline{v^2}}$$

Las masas moleculares de ambos gases serán:

Pm del $N_2 = 2 \times 14 = 28$

Pm del $O_2 = 2 \times 16 = 32$

Dado que la temperatura permanece constante, como la masa molecular del N_2 es menor que la del O_2 la velocidad cuadrática media y por tanto la velocidad media- de sus moléculas será mayor.

b) $X_A + X_B + X_C = 1$ y $X_B = 2X_A$ $X_C = 4X_A$. Por tanto:

$X_A + 2X_A + 4X_A = 1 \rightarrow X_A = 1/7; X_B = 2/7; X_C = 4/7$

Las presiones parciales serán, por tanto, respectivamente:

$P_A = P_T X_A = 1.000 \times 1/7 =$ **142,9 mm de Hg**

$P_B = P_T X_B = 1.000 \times 2/7 =$ **285,7mm de Hg**

$P_C = P_T X_C = 1.000 \times 4/7 =$ **571,4 mm de Hg**

2. *a)* Partiremos de la siguiente reacción ajustada:



$$2NH_3\ (g) + H_2SO_4(l) \rightarrow (NH_4)_2SO_4$$

y calcularemos las masas moleculares: $NH_3 = 17{,}0$; $H_2SO_4 = 98{,}0$; $(NH_4)_2SO_4 = 132{,}0$

En 50 Kg de $(NH_4)_2SO_4$ del 85% de riqueza, habrá

$50 \times 10^3 \times \dfrac{85}{100} = 42{,}5 \times 10^3$ g de sulfato amónico puro y

$$\frac{42,5 \times 10^3}{132} = 321,97 \text{ moles de sulfato amónico puro}$$

De acuerdo con la estequiometría de la reacción, por cada mol de sulfato que se forma se consumen 2 moles de amoníaco. Se necesitarán por tanto:

321,97 × 2 = 643,94 moles de amoníaco

Para calcular los litros de amoníaco a 30 °C y 760 mm de Hg aplicamos la ecuación de los gases ideales (la temperatura se expresa en grados Kelvin y la presión en atmósferas).

$$\frac{760}{760} V = 643,94 \times 0,082 \times 303$$

$$V = \mathbf{15,99 \times 10^3 \text{ litros de } NH_3}$$

b) Hemos calculado que en la reacción son necesarios 321,97 moles de ácido sulfúrico (los mismos que de sulfato amónico). Dado que partimos de una disolución de densidad 1,7 g/mL y que $d = \frac{m}{V}$

1 litro de disolución pesa 1.700 gramos.

Como es del 90% de riqueza, en 100 gramos de disolución habrá: 90 g de H_2SO_4 y 10 g de H_2O, y

en 1700 g de disolución habrá:

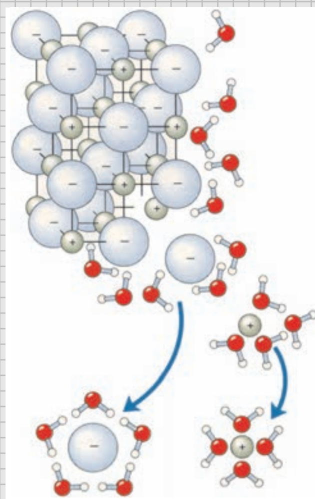
$$\frac{1.700 \times 90}{100} = 1.530 \text{ g de } H_2SO_4 \text{ y}$$

$$\frac{1.530}{98} = 15,61 \text{ moles de } H_2SO_4$$

Como según se ha calculado ya, son necesarios 321,97 moles de ácido sulfúrico y en 1 litro de disolución hay 15,61 moles de H_2SO_4, necesitaremos:

$$\frac{321,97}{15,61} = \mathbf{20,63 \text{ litros de disolución de ácido sulfúrico}}$$

3. *a)* El azúcar, es un sólido molecular (ver Tema 1) con varios grupos OH en su estructura. Estos grupos interaccionan fuertemente con los OH del agua a través de enlaces de hidrógeno, lo que hace que el azúcar se disuelva.



En la sal común (NaCl) y en general en todos los compuestos iónicos (Tema 1) existen fuertes interacciones entre sus iones de carga opuesta, en el retículo cristalino. Cuando el disolvente es el agua u otro compuesto polar, se producen interacciones dipolo-dipolo entre las moléculas del disolvente y los iones en el cristal, como se ve en la figura. Estas fuerzas son lo suficientemente fuertes como para que los iones abandonen sus posiciones y pasen a la disolución donde permanecen rodeados de un número definido de moléculas de disolvente, proceso que se conoce como **solvatación**, y en el caso particular de que el disolvente sea el agua, como **hidratación.**

b) Entre las moléculas de agua existen fuertes atracciones debido a la formación de enlaces de hidrógeno, mientras que las fuerzas de atracción entre el agua (polar) y el aceite o la gasolina (no polares) son muy débiles. Es decir, las interacciones D-D y S-S son mas fuertes que las interacciones S-D y no se produce disolución.

c) Esto es lógico ya que cuanto más bajo es el punto de fusión de un sólido, comparado con el de otro de estructura similar, más parecidas serán sus fuerzas de atracción a las del estado líquido. Como resultado, las fuerzas S-S y D-D por un lado y S-D por otro también lo serán y será mas fácil que se disuelvan.

4. Todas las preguntas están relacionadas con las propiedades coligativas de las disoluciones que, como hemos visto,

dependen del número de partículas disueltas en una determinada cantidad de disolvente. Ambas disoluciones contienen electrolitos fuertes, ya que tanto el NaCl como el NaBr al disolverse en agua se ionizan totalmente, dando cada molécula dos partículas (dos iones).

Al ser la masa molecular del NaBr mayor que la del NaCl, el número de moles en 20 g de NaBr será menor que en 20 g de NaCl, y por tanto también será menor el número de partículas que se originan al disolverse en un mismo volumen de agua.

a) Como el aumento del punto de ebullición de una disolución es proporcional al número de partículas disueltas, **la disolución de NaCl es la de mayor punto de ebullición.**

b) Lo mismo ocurre con el descenso del punto de congelación, por lo **que la disolución de mayor punto de congelación es la de NaBr.**

c) Debido a que la presión de vapor de una disolución conteniendo un soluto no volátil es proporcional a la fracción molar del disolvente, **la de mayor presión de vapor es la más diluida, es decir la de NaBr.**

d) De acuerdo con las leyes de la ósmosis, **el agua** a través de una membrana semipermeable, **pasará del vaso con la disolución más diluida (NaBr), al de la más concentrada (NaCl).**

5. Según los datos, 52,6 g de disolución contienen:
→ 12,4 g de NaCl y
→ 52,6 – 12,4 = 40,2 g de H_2O

a) Utilizando el valor de la densidad, se calcula primero a cuántos gramos equivale 1 L de disolución. Así:

$$1 \text{ L de disolución} \Rightarrow d \times V = 1{,}18 \text{ g/mL} \times 1.000 \text{ mL} = 1.180 \text{ g}$$

En esos 1.180 g de disolución habrá

$$\frac{1.180 \times 12{,}4}{52{,}6} = 278{,}17 \text{ g de NaCl}$$

Luego

$$M = \frac{\dfrac{278{,}17}{Pm \text{ del NaCl}}}{\text{L}} = \frac{278{,}17}{58{,}5} =$$

$$= \textbf{4,75 moles de NaCl/L de disolución}$$

b) Como en este caso la molaridad y normalidad son iguales, tendremos que

***N* = 4,75 equivalentes-gramo/L**

c) El tanto por ciento en peso son los gramos de soluto contenidos en 100 gramos de disolución.

Como en 52,6 g. de disolución hay 12,4 g de NaCl, se tiene que

$$\frac{100 \times 12{,}4}{52{,}6} = \textbf{23,57 g de NaCl/100 g de disolución} =$$

$$= \textbf{23,57\% en peso de NaCl}$$

Tema 3

TERMODINÁMICA, EQUILIBRIO QUÍMICO Y CINÉTICA QUÍMICA

Pilar Cornago Ramírez



Las luciérnagas generan su luz mediante una reacción de oxidación.
Se trata de un proceso cuya velocidad es función de la temperatura
y que está catalizado por la enzima luciferasa

SUMARIO

TERMODINÁMICA

3.1. Términos básicos utilizados en Termodinámica.

3.2. Primer principio de la Termodinámica.

3.3. Calores de reacción q_v y q_p.

3.4. Entalpía estándar de reacción.

3.5. Ley de Hess.
 3.5.1. Entalpías de formación.
 3.5.2. Entalpías de enlace.

3.6. Espontaneidad de los procesos físicos y químicos.

3.7. Entropía y segundo principio de la Termodinámica.

3.8. Energía libre de Gibbs.

EQUILIBRIO QUÍMICO

3.9. Equilibrio químico: un equilibrio dinámico.

3.10. La constante de equilibrio.
 3.10.1. Expresión general de la constante de equilibrio.
 3.10.2. La constante de equilibrio K_p y su relación con la constante K_c.
 3.10.3. Equilibrios heterogéneos.

3.11. El cociente de reacción: predicción de la dirección de reacción.

3.12. Cambios en las condiciones de equilibrio. Principio de Le Châtelier.
 3.12.1. Cambios en las concentraciones de las especies reaccionantes.
 3.12.2. Cambios en la presión o el volumen.
 3.12.3. Efecto de la temperatura.

3.13. Relación entre ΔG^o y la constante de equilibrio.

CINÉTICA QUÍMICA

OBJETIVOS

1. Deducir la relación que existe entre energía interna, calor y trabajo.

2. Definir el concepto de entalpía (H) y calcular el valor de (ΔH) para una reacción en estado gaseoso a partir del valor de ΔE para esa misma reacción, a una determinada temperatura.

3. Calcular el valor de ΔH^o de una reacción química a partir de los valores de ΔH de otras reacciones, de los valores de ΔH_f^o o de las energías de los enlaces de todas las sustancias que intervienen.

4. Definir los conceptos de entropía (S) y de energía libre (G) y deducir a partir del valor de ΔG si un proceso es espontáneo o no o si ha alcanzado el equilibrio.

5. Identificar equilibrio químico con equilibrio dinámico.

6. Valorar la importancia de las constantes de equilibrio K_c y K_p, conocer su significado y la forma correcta de expresarlas en las distintas reacciones reversibles.

7. Deducir, utilizando el principio de Le Châtelier y el cociente de reacción, el sentido de desplazamiento de un sistema para recuperar el equilibrio, una vez alterado este.

8. Relacionar ΔG^o con la constante de equilibrio.

9. Entender el concepto de ley o ecuación de velocidad de una reacción, como se expresa y cuál es su significado y su utilidad.

10. Justificar como podemos influir en la velocidad de reacción.

11. Determinar la ecuación de velocidad mediante el conocimiento de las reacciones elementales propuestas y de sus velocidades de reacción.

12. Describir el papel de un catalizador.

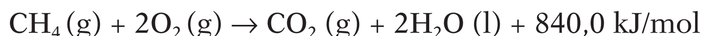
TERMODINÁMICA

Muchos de los procesos tanto físicos como químicos que ocurren a diario a nuestro alrededor transcurren con desprendimiento o absorción de energía. La Termodinámica es una rama de la física dedicada al estudio del calor y de sus transformaciones, es decir al estudio de las relaciones entre energía, calor y trabajo. Por ello, esta primera parte del tema la vamos a dedicar a ver cómo se determinan los calores de las reacciones químicas y a conocer los criterios que nos permitirán saber si una reacción se va a producir o no de forma espontánea.

3.1. TÉRMINOS BÁSICOS UTILIZADOS EN TERMODINÁMICA

En las reacciones químicas, además de un intercambio de materia, se produce también, como consecuencia de la ruptura y formación de enlaces, un intercambio de energía. Dependiendo de cómo se realiza este intercambio de energía podemos hablar de:

• **Reacciones exotérmicas**, aquéllas en las que la energía liberada en la formación de nuevos enlaces de los productos es superior a la que es necesario aportar para la ruptura de enlaces en los reactivos; por ejemplo, la reacción de combustión del metano:



$$CH_4\,(g) + 2O_2\,(g) \rightarrow CO_2\,(g) + 2H_2O\,(l) + 840{,}0\ \text{kJ/mol}$$

• **Reacciones endotérmicas**, aquéllas que sólo tienen lugar si se suministra suficiente cantidad de energía a los reactivos, como ocurre en la freacción de formación de NO(g):



$$N_2(g) + O_2(g) + 180{,}5\ \text{kJ/mol} \rightarrow 2NO\,(g)$$

Para poder analizar estos cambios de energía asociados a las reacciones químicas, es necesario definir primero algunos conceptos básicos como, universo, sistema, entorno, variables de estado, funciones y ecuaciones de estado. Así, definimos **sistema** como la parte del universo que nos interesa someter a estudio y que separamos, mediante límites bien definidos, reales o ficticios, del resto que lo rodea, que es el **entorno**. El **universo** es el sistema más su entorno. En función de la capacidad de intercambio con el entorno, un sistema puede ser abierto, cerrado o aislado (Fig. 3.1):

Un sistema es abierto cuando puede intercambiar materia y energía con el entorno.

Un sistema cerrado es aquél que intercambia energía con el entorno, pero no materia y, por último, **un sistema aislado** es el que no intercambia ni materia ni energía con el entorno.

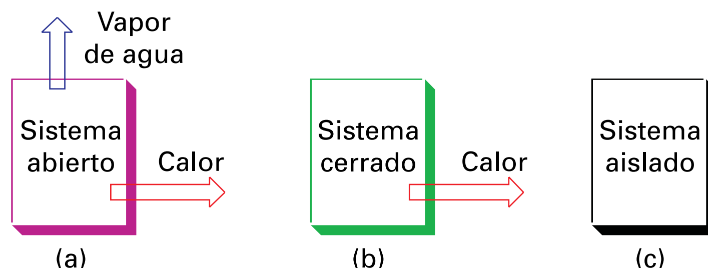


FIGURA 3.1. (a) Sistema abierto: un vaso de té caliente transfiere vapor de agua (materia) y calor a los alrededores. (b) Sistema cerrado: el vaso de té caliente y tapado sólo cede calor a los alrededores. (c) Sistema aislado: el té caliente en un termo.

Una vez delimitado el sistema a estudiar, es preciso conocer ciertas magnitudes como presión, temperatura y composición de las sustancias que lo integran. Estas magnitudes, que pueden variar a lo largo de los procesos sufridos por el sistema, reciben el nombre de **variables o propiedades termodinámicas** y definen el **estado** físico del sistema. Las variables termodinámicas pueden a su vez ser, **extensivas o intensivas**. **Extensivas**: cuando su valor depende de la cantidad de materia que contiene el sistema, por ejemplo el volumen o la masa o **intensivas,** si su valor es independiente de la cantidad de materia del sistema, como la presión o la temperatura.

No todas las variables de estado son independientes unas de otras, sino que están relacionadas entre sí mediante las **ecuaciones de estado.** Tal es la ecuación de estado de los gases ideales $PV = nRT$ (ver Tema 2),

a partir de la cuál es posible determinar, por ejemplo, la presión si se conocen el volumen, temperatura y número de moles del gas ideal.

Aquellas magnitudes termodinámicas con un valor único y definido, que sólo dependen del estado actual del sistema y no del camino seguido por el sistema para alcanzar ese estado, reciben el nombre de **funciones de estado**. Son funciones de estado, entre otras, la entalpía, la energía interna y la entropía y no lo son, en cambio, otras magnitudes como el calor y el trabajo. Establecer las relaciones que ligan a estas diferentes magnitudes es el objeto de los principios de la Termodinámica.

3.2. PRIMER PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

De acuerdo con **el principio de conservación de la energía**, la energía no se crea ni se destruye, por lo que, en cualquier proceso termodinámico, la cantidad total de energía del universo se mantiene constante y por tanto su variación es cero.

$$\Delta E_{\text{sistema}} + \Delta E_{\text{entorno}} = 0 \quad \Longrightarrow \quad \Delta E_{\text{sistema}} = -\,\Delta E_{\text{entorno}}$$

Cuando una reacción química se realiza en un recipiente cerrado, se produce un intercambio de calor y de trabajo, que conlleva cambios en la energía del sistema y del entorno.

Calor y trabajo son dos formas de intercambiar energía entre el sistema y sus alrededores, debida a una diferencia de temperatura en el primer caso y a la acción de fuerzas que realizan desplazamiento en el segundo. Al estudiar la energía de un sistema, se utiliza el concepto de **energía interna, *U*,** que es la energía total (potencial y cinética) de las partículas (átomos, moléculas, iones...) que componen el sistema, en sus diferentes formas de movimiento y de interacciones.

La relación entre calor (q), trabajo (w) y las variaciones de energía interna (ΔU) viene dada por una expresión que se conoce como **Primer Principio de la Termodinámica**, que se enuncia:

> *«La variación de energía interna ΔU de un sistema es igual a la suma del calor, q, intercambiado entre el sistema y su entorno y el trabajo w, realizado por o sobre el sistema»*

$$\Delta U = q + w \qquad \text{(ecuación 3.1)}$$

Al utilizar la ecuación anterior hay que tener en cuenta los siguientes criterios, adoptados por convenio (Fig. 3.2):

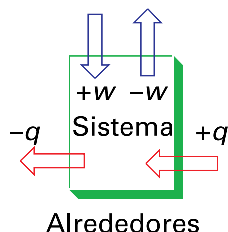


FIGURA 3.2. Convenio de signos utilizado en Termodinámica.

- Al **calor absorbido por el sistema** y al **trabajo realizado sobre el sistema** se les asignan signos positivos: $\boldsymbol{q > 0}$ y $\boldsymbol{w > 0}$, mientras que
- Al **calor cedido por el sistema** y al **trabajo realizado desde el sistema** hacia el entorno se les asignan signos negativos: $\boldsymbol{q < 0}$ y $\boldsymbol{w < 0}$.

En la mayoría de los procesos químicos, el único tipo de trabajo que realizan los sistemas es el llamado de presión-volumen, que se expresa como:

$$w = -P\Delta V$$

3.3. CALORES DE REACCIÓN: q_v y q_p

A continuación veremos cómo se aplica el primer principio de la Termodinámica a procesos que transcurren en condiciones de volumen o de presión constantes.

Consideremos, por ejemplo, una reacción de combustión llevada a cabo en un calorímetro o bomba calorimétrica.



$$\text{Reactivos } (U_i) \rightarrow \text{Productos } (U_f); \quad \Delta U = U_f - U_i$$

Si la reacción transcurre en un recipiente cerrado, por tanto, a **volumen constante**

$$V = \text{cte} \qquad \Delta V = 0 \qquad P\Delta V = 0 \text{ y no se realiza trabajo}$$

de acuerdo con esto:

$$\Delta U = q_r + w = q_r - p\Delta V = q_r = q_v \qquad \text{y} \qquad \boldsymbol{\Delta U = q_v}$$

«La variación de energía interna en un sistema es igual al calor intercambiado, cuando el proceso transcurre a volumen constante».

Pero la mayoría de las reacciones transcurren en condiciones de **presión constante** (generalmente a presión atmosférica) y en las que se lleva a cabo un pequeño trabajo de presión-volumen que hace que el calor a presión constante, q_p, sea algo distinto de, q_v.

Teniendo en cuenta que:

- al ser la energía interna una función de estado, su variación (ΔU) para una determinada reacción tendrá un valor también determinado y
- que para una reacción a volumen constante $\Delta U = q_v$ podemos deducir que para la misma reacción a presión constante:

$$\Delta U = q_p + w \qquad \text{y} \qquad q_v = q_p + w$$

sustituyendo queda:

$$\Delta U = q_p - P\Delta V \qquad q_p = \Delta U + P\Delta V = (U_f - U_i) + P(V_f - V_i)$$

agrupando términos:

$$q_p = (U_f + PV_f) - (U_i + PV_i) \qquad \text{(ecuación 3.2)}$$

Existe una función de estado, denominada **entalpía, *H*,** que posee dimensiones de energía y que relaciona entre sí las funciones de estado, U, P y V en la forma:

$$H = U + PV$$

siendo **ΔH**, la **variación de entalpía,** para un proceso entre un estado inicial y otro final:

$$\Delta H = H_f - H_i = (U_f + P_f V_f) - (U_i + P_i V_i)$$

y sustituyendo en la ecuación 3.2, resulta que:

$$\boldsymbol{\Delta H = q_p}$$

«La variación de entalpía, ΔH, es igual al calor intercambiado por el sistema en un proceso a presión constante».

Cuando:

- $\Delta H < 0$, $q_p < 0$ y la reacción es exotérmica.
- $\Delta H > 0$, $q_p > 0$ y la reacción es endotérmica.

Relación entre q_v y q_p

Hemos visto que:

En los procesos a volumen constante: $\Delta U = q_v$

En los procesos a presión constante: $\Delta H = q_p = \Delta U + P\Delta V$

Sustituyendo ΔU por su valor, se tiene:

$$\boldsymbol{q_p = q_v + P\Delta V}$$

En las reacciones en las que intervienen sólidos y líquidos, $\Delta V \simeq 0$ y ΔH es casi igual a ΔU. Cuando se trata de reacciones en las que intervienen gases, el trabajo presión-volumen se tiene en cuenta sólo si hay variación en el número de moles, ya que de acuerdo con la ecuación de los gases ideales y a temperatura constante $P\Delta V = RT\Delta n$, por lo que:

$$\boldsymbol{q_p} = q_v + P\Delta V \boldsymbol{= q_v + RT\Delta n}$$

3.4. ENTALPÍA ESTÁNDAR DE REACCIÓN

Para facilitar la comparación y tabulación de los cambios de entalpía de distintas reacciones, es necesario conocer en qué condiciones fueron medidos. Suelen tomarse unas condiciones de referencia para los reactivos y productos, que se denomina **estado normal o estado estándar.** Como estado estándar de cada elemento o compuesto se toman sus formas físicas más estables a la presión de una atmósfera.

Aunque la temperatura no forma parte de la definición del estado estándar, cuando se tabulan los valores de ΔH estándar, suele hacerse a 298 K (25 °C). Fijadas estas condiciones se define **entalpía estándar de reacción, ΔH^o,** como:

«La variación de entalpía en una reacción en la que tanto los reactivos como los productos se encuentran en estado estándar».

Ecuaciones termoquímicas

Son las ecuaciones químicas que reflejan el estado físico de las sustancias y la entalpía de reacción. Por ejemplo, en la reacción



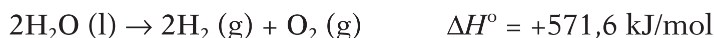
$$2H_2\,(g) + O_2\,(g) \rightarrow 2H_2O\,(l) \qquad \Delta H^o = -571{,}6 \text{ kJ/mol}$$

el calor de reacción corresponde al número de moles que indica la ecuación, de manera que si se multiplican o dividen todos los términos de la ecuación por un mismo factor, ΔH^o también queda multiplicada o dividida por él, como se puede ver a continuación:



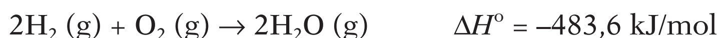
$$H_2\,(g) + {}^1/_2\,O_2\,(g) \rightarrow H_2O\,(l) \qquad \Delta H^o = -285{,}8 \text{ kJ/mol}$$

Si se invierten los dos miembros de la ecuación, ΔH^o, mantiene su valor pero cambia de signo. Así,



$$2H_2O\ (l) \rightarrow 2H_2\ (g) + O_2\ (g) \qquad \Delta H^o = +571{,}6\ \text{kJ/mol}$$

Finalmente, si en la reacción que estamos considerando se produjera H_2O en forma gaseosa en lugar de H_2O (l), se desprendería una cantidad de calor diferente que sería menor ya que en parte se gastaría en la evaporación del agua.



$$2H_2\ (g) + O_2\ (g) \rightarrow 2H_2O\ (g) \qquad \Delta H^o = -483{,}6\ \text{kJ/mol}$$

3.5. LEY DE HESS

Si retomamos el ejemplo del agua y consideramos, específicamente, el proceso endotérmico de conversión de un mol de agua líquida a gas, a 100 °C y 1 atmósfera:



$$H_2O\ (l) \rightarrow H_2O\ (g) \qquad \Delta H_1^o = +43{,}8\ \text{kJ/mol}$$

y debido a que la entalpía es una función de estado, siempre que se transforme un mol de H_2O (l) en un mol de H_2O (g), se absorberá la misma cantidad de energía, no importa cómo se lleve a cabo el cambio. Se podría por ejemplo descomponer el mol de agua líquida en los elementos gaseosos H_2 y O_2 (ΔH_2^o) y combinarlos a continuación para obtener un mol de agua gaseosa (ΔH_3^o) y el cambio de entalpía seguiría siendo 43,8 kJ/mol. (Fig. 3.3).

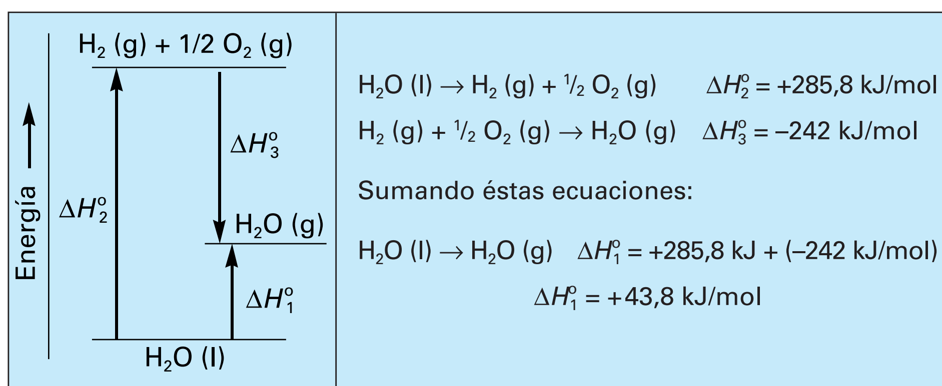


FIGURA 3.3. Diagrama de entalpía para la reacción H_2O (l) → H_2O (g).

Esto tiene una gran utilidad pues permite calcular las entalpías de muchas reacciones que no pueden medirse directamente, ya que:

> *«La variación de entalpía en una reacción química es constante, e independiente de que la reacción se efectúe en una o varias etapas».*

Esta ley de aditividad de los calores de reacción se conoce como **ley de Hess,** y fue enunciada por el químico suizo Henri Hess en 1840.

3.5.1. Entalpías de formación

Las **reacciones de formación**, son aquellas en las que se forman compuestos a partir de sus elementos, como la de obtención de CO_2 a partir de C y O_2.



$$\text{C (grafito)} + O_2\text{ (g)} \rightarrow CO_2\text{ (g)} \qquad \Delta H_{\text{reacción}} = -393{,}51 \text{ kJ/mol}$$

Como no es posible medir valores absolutos de entalpía para los distintos compuestos que intervienen en una reacción, aunque sí lo es medir los cambios de entalpía en distintos procesos, se ha establecido el convenio de asignar un valor de entalpía cero a los elementos puros, como N_2 (g), Br_2 (l), O_2 (g), C (grafito), Fe (s), F_2 (g) etc., en su forma física más estable a 25 °C y 1 atmósfera, lo que permite calcular la entalpía de formación de un compuesto en estado estándar. **La entalpía molar estándar de formación, H_f^o**

> *«Es la variación de entalpía en la formación de un compuesto, en su estado estándar a partir de sus elementos, también en estados estándar».*

Los calores normales de formación son muy útiles ya que permiten, aplicando la ley de Hess, calcular la entalpía de reacción siempre que se conozcan las entalpías de formación de todas las sustancias que intervienen.

$$\Delta H^o = \Sigma\Delta H_f^o\,(\text{productos}) - \Sigma\Delta H_f^o\,(\text{reactivos})$$

Hay veces, como ocurre en el caso del acetileno, etileno o propano que no es posible medir de forma directa su calor de formación. Se recurre entonces a un cálculo indirecto a partir de valores de ΔH^o que puedan determinarse experimentalmente (ver ejercicio de autocomprobación 1.a).

3.5.2. Entalpías de enlace

La entalpía de enlace se puede definir como:

> *«La entalpía necesaria para romper o la entalpía desprendida en la formación de un enlace dado en un mol de sustancia covalente en estado gaseoso».*

Cuando se trata de moléculas **diatómicas (AB)** se puede calcular con facilidad la energía de enlace a partir de las entalpías estándar de formación (ver ejercicio de autocomprobación 1.b). Así, para la reacción



$$AB\ (g) \rightarrow A\ (g) + B\ (g)$$

la expresión de la entalpía de disociación a 25 °C sería:

$$\Delta H^o = \Delta H_f^o\,[A\ (g)] + \Delta H_f^o\,[B\ (g)] - \Delta H_f^o\,[AB\ (g)]$$

> La diferencia entre entalpía y energía de enlace suele ser muy pequeña, de forma que no se comete un error muy grande al utilizarlos indistintamente.

Cuando se trata de **moléculas poliatómicas** podemos encontrar dos situaciones:

- Moléculas con todos los enlaces iguales como la de metano (CH_4)

  $$CH_4\ (g) \rightarrow C\ (g) + 4H\ (g) \qquad \Delta H^o = 1665{,}0\ \text{kJ/mol}$$

  donde la energía del enlace C-H es una energía promedio de los valores de energía de los cuatro enlaces e igual a 1.665/4 = 416,3 kJ/mol.
- Moléculas con distintos tipos de enlace, como en el caso de las moléculas de etano y propano. Aquí el valor de la energía del enlace C-C, por ejemplo, no será exactamente el mismo en ambas y lo que se encuentra en las tablas son valores promedio de energías de enlace, obtenidos en series de moléculas diferentes.

Los **valores promedio de energías de enlace** son muy útiles para calcular calores de reacción de reacciones químicas en fase gaseosa (ejercicio de autocomprobación 1.c) utilizando la siguiente expresión:

$$\Delta H^o = \Sigma E_e\ (\text{enlaces rotos}) - \Sigma E_e\ (\text{enlaces formados})$$

3.6. ESPONTANEIDAD DE LOS PROCESOS FÍSICOS Y QUÍMICOS

Todos hemos observado procesos en los que un sistema evoluciona en una determinada dirección de forma espontánea pero nunca en la contraria, como la disolución de un terrón de azúcar que se añade al café caliente o la combustión del butano al acercar una cerilla.

Un **proceso espontáneo** es aquel que tiene lugar en un sistema que se deja que evolucione por sí mismo, sin ninguna influencia exterior, mientras que un **proceso no espontáneo** no se produce a menos que una fuerza exterior actúe sobre él.

La espontaneidad termodinámica no está relacionada con la velocidad. Un proceso espontáneo puede tener lugar lentamente, a velocidad moderada o de forma rápida. Pero entonces **¿qué factores determinan que un proceso sea espontáneo?**

Tanto la disolución del azúcar en el café, como la combustión del butano son procesos exotérmicos y además espontáneos. Sin embargo no todos los cambios exotérmicos son espontáneos, ni todos los espontáneos son tampoco exotérmicos. Por ejemplo, la congelación del agua es un proceso exotérmico, pero sólo es espontáneo a bajas temperaturas mientras que la disolución de algunas sales, como el NH_4NO_3 en agua y la evaporación del agua a temperatura ambiente, son ejemplos de procesos endotérmicos y espontáneos.

Se concluye por tanto que ΔH no debe ser el único factor determinante en la espontaneidad de un proceso.

3.7. ENTROPÍA Y SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA

Si retomamos el ejemplo anterior; al disolver NH_4NO_3 en agua, el sistema se hace más desordenado a medida que los iones NH_4^+ y NO_3^- pasan del cristal donde estaban perfectamente ordenados a la disolución en la que se distribuyen al azar. Este y otros procesos semejantes al anterior condujeron a enunciar lo que se conoce como: **Segundo principio de la Termodinámica:**

«En los cambios espontáneos el universo tiende al estado de máximo desorden».

Existe una función de estado, **la entropía, *S*,** que es una medida del **desorden del sistema,** y que se mide en J K^{-1}. Al ser S una función de estado, los cambios de entropía, ΔS, en un proceso sólo dependen del estado inicial y final del sistema.

$$\Delta S = S_{final} - S_{inicial}$$

Si $\Delta S > 0$ aumenta el desorden y S aumenta.

Si $\Delta S < 0$ disminuye el desorden y S disminuye.

De acuerdo con el **Tercer principio de la Termodinámica**:

«La entropía de un cristal puro y perfecto es cero en el cero absoluto de temperatura».

es posible determinar los valores absolutos de las **entropías molares estándar, *S*º**, de distintas sustancias puras en condiciones estándar (298 K y 1 atmósfera) y con ello calcular entropías estándar de reacción:

$$\Delta S^o = \Sigma S^o_{(productos)} - \Sigma S^o_{(reactivos)}$$

3.8. ENERGÍA LIBRE DE GIBBS

Conocido el segundo principio de la Termodinámica**,** una forma de saber si una reacción es espontánea o no, sería calculando la variación de entropía del sistema y del entorno y verificando que la suma de ambas (entropía del universo) es mayor que cero. Es posible obtener un criterio de espontaneidad a partir sólo de propiedades del sistema (sin tener en cuenta el entorno) introduciendo una nueva función de estado, **la energía libre de Gibbs, *G*,** que se define mediante la expresión:

$$\boldsymbol{G = H - TS}$$

Para procesos químicos a temperatura constante, la variación de la energía libre de Gibbs, ΔG viene expresada como:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad \text{(ecuación 3.3)}$$

Si recordamos que en una reacción a presión constante, ΔH es igual al calor de reacción (q), tenemos que:

$$\Delta G = q - T\Delta S$$

y como en todo proceso reversible $\Delta S = q/T$ o lo que es igual $q = T\Delta S$ se deduce que:

$$\Delta G = q - T\Delta S = q - q = 0$$

es decir que en un proceso reversible, o lo que es lo mismo en un proceso que ha alcanzado el equilibrio, $\Delta G = 0$, mientras que en un proceso irreversible, al ser $\Delta S > q/T$, se deduce que ΔG es menor que cero.

Es importante recordar que:

- si $\Delta G > 0$ la reacción no es espontánea,
- si $\Delta G = 0$ la reacción alcanza el equilibrio y
- si $\Delta G < 0$ la reacción es espontánea.

De acuerdo con la ecuación 3.3, para que ΔG sea negativo y el proceso sea espontáneo hay que tener en cuenta no sólo el factor entálpico sino también el valor de la entropía. En la mayoría de los procesos ΔH y ΔS no varían apenas con la temperatura. Sólo cuando ΔH y ΔS tienen el mismo signo, es cuando la temperatura juega un papel importante (Tabla 3.1).

TABLA 3.1. Influencia de la temperatura en el valor de ΔG de una reacción

ΔH	ΔS	ΔG
> 0	> 0	Espontáneo sólo a altas temperaturas
< 0	< 0	Espontáneo sólo a bajas temperaturas
> 0	< 0	No espontáneo a cualquier temperatura
< 0	> 0	Espontáneo a cualquier temperatura

La energía libre estándar de reacción, ΔG^o, es

«La variación de energía libre que acompaña a una reacción química, cuando los reactivos se transforman en los productos, todos ellos en condiciones estándar».

Es posible determinar la variación de energía libre de una reacción a partir de los valores de energía libre estándar de formación de los distintos compuestos, a partir de:

$$\Delta G^o = \Delta G^o_{f\,(productos)} - \Delta G^o_{f\,(reactivos)}$$

La energía libre estándar de formación, ΔG^o_f, de un compuesto es:

> *«La variación de energía libre del proceso de formación de un mol de compuesto, a partir de sus elementos en sus estados estándar».*

Se utiliza la misma definición de estado estándar que para las entalpías, y como en éstas, y por convenio, se asigna **valor cero** a la energía libre de formación de los elementos en condiciones estándar.

EQUILIBRIO QUÍMICO

Acabamos de ver que si conocemos el valor de la variación de energía libre de Gibbs, ΔG, podemos determinar si una reacción es o no espontánea. Pero esto no es suficiente para saber en que extensión se produce la reacción; si los reactivos se consumen por completo o si por el contrario se llega a una situación en la que coexisten reactivos y productos, denominada estado de equilibrio químico.

En esta segunda parte del tema se tratarán estas reacciones, las reacciones reversibles. Estudiaremos los principios que rigen el equilibrio, las constantes de equilibrio y sus relaciones y veremos a nivel cualitativo la influencia que tienen sobre dicho equilibrio determinados factores externos como la temperatura, la presión, etc., tan importantes en los procesos de obtención de muchos productos químicos a nivel industrial.

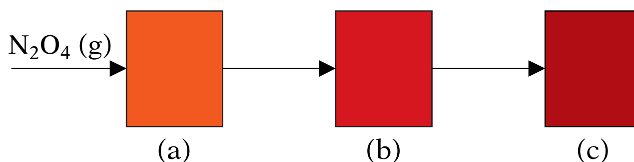
3.9. EQUILIBRIO QUÍMICO: UN EQUILIBRIO DINÁMICO

En la mayoría de las reacciones químicas los reactivos mezclados en cantidades estequiométricas no llegan a convertirse completamente en los productos. A su vez, los productos reaccionan entre sí regenerando una cierta cantidad de los reactivos. Estas reacciones que no llegan a completarse y que transcurren en ambos sentidos, se denominan **reacciones reversibles** y se representan mediante una doble flecha ($\rightleftharpoons$) situada entre los dos miembros de la reacción estequiométrica.

Veamos que sucede experimentalmente durante la reacción de conversión del tetróxido de dinitrógeno gas (N_2O_4) en dióxido de nitrógeno gas (NO_2).

Cuando se inyecta N_2O_4, gas incoloro en un matraz en el que se ha hecho previamente el vacío (a), aparece inmediatamente un color marrón-

rojizo. A medida que continúa la reacción el color se va haciendo más intenso (b) hasta que al cabo de un cierto tiempo la intensidad del color no varía (c), alcanza un valor constante.

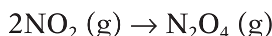


Inicialmente lo que ha ocurrido en el matraz (a) es que el N_2O_4 incoloro comienza a transformarse en NO_2 de color marrón-rojizo; a medida que avanza la reacción, la concentración de NO_2 sigue aumentando y el color se va haciendo más intenso (matraz b).



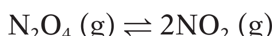
$$N_2O_4\ (g) \rightarrow 2NO_2\ (g)$$

Pero al mismo tiempo, y tan pronto como se forma algo de NO_2 (g), también tiene lugar la reacción inversa:



$$2NO_2\ (g) \rightarrow N_2O_4\ (g)$$

Llega un momento en que ambas concentraciones se igualan y permanecen constantes (ya no se observa cambio en la intensidad del color-matraz c); con lo que la mezcla de reacción alcanza una **situación de equilibrio:**



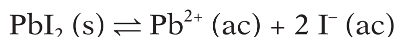
$$N_2O_4\ (g) \rightleftharpoons 2NO_2\ (g)$$

Los equilibrios químicos no son equilibrios estáticos, son **equilibrios dinámicos**; a nivel macroscópico no se observan cambios, sin embargo las moléculas individuales están reaccionando continuamente. Cuando se alcanza el equilibrio, las velocidades de formación y de descomposición de NO_2 se igualan, no existiendo una conversión neta de reactivos en productos.

Pero **¿cómo se sabe que un equilibrio es dinámico? ¿que las moléculas individuales una vez alcanzado el equilibrio no dejan de reaccionar?**

Experimentalmente, el carácter dinámico del equilibrio, puede demostrarse marcando un porcentaje pequeño de moléculas de una mezcla con átomos radiactivos, lo que permite su seguimiento a lo largo de la reac-

ción. Así, supongamos que tenemos una disolución saturada de yoduro de plomo (II), el PbI_2 sólido estará en equilibrio con los iones Pb^{2+} y I^- en disolución:



$$PbI_2\ (s) \rightleftharpoons Pb^{2+}\ (ac) + 2\ I^-\ (ac)$$

Si se le añade ion yoduro radiactivo ($*I^-$), se detecta la presencia de $Pb*I_2$ (s). Esto es justificable solamente por el continuo e indefinido intercambio de iones entre la disolución y el sólido. La situación de equilibrio es por tanto **dinámica.**

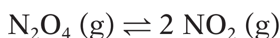
Es importante recordar que:

- El estado de equilibrio es un equilibrio dinámico, en el que las velocidades de dos reacciones químicas opuestas se igualan.
- El estado de equilibrio es independiente de la dirección desde la que se alcanza y
- Una vez que se ha alcanzado el equilibrio, las concentraciones no varían con el tiempo.

3.10. LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

En una reacción cuando se alcanza la situación de equilibrio, las cantidades de reactivos y de productos no varían con el tiempo. Sin embargo, como veremos a continuación estas cantidades en el equilibrio sí son función de las cantidades de reactivos y productos presentes al inicio de la reacción.

Volviendo al ejemplo de la reacción de conversión entre el N_2O_4 (g) y el NO_2 (g)



$$N_2O_4\ (g) \rightleftharpoons 2\ NO_2\ (g)$$

en la Tabla 3.2 se recogen los datos obtenidos en cinco experimentos diferentes, realizados a 25 °C.

En los experimentos 1 y 2 se forma NO_2 a partir de N_2O_4. Por el contrario en el experimento 3 se produce la conversión del NO_2 en N_2O_4 y en los 4 y 5 se parte de cantidades iniciales de NO_2 y N_2O_4.

Tabla 3.2. Sistema NO_2 (g) – N_2O_4 (g) a 25 °C

	Concentraciones iniciales (mol/L)		Concentraciones en el equilibrio (mol/L)	
	$[N_2O_4]$	$[NO_2]$	$[N_2O_4]$	$[NO_2]$
Exp. 1	0,300	—	0,2650	0,0350
Exp. 2	0,200	—	0,1718	0,0282
Exp. 3	—	0,200	0,0898	0,0204
Exp. 4	0,446	0,050	0,4480	0,0457
Exp. 5	0,600	0,040	0,5940	0,0523

Las concentraciones en el equilibrio son diferentes en cada uno de los experimentos y a simple vista no parece haber ninguna relación entre ellas. Sin embargo el análisis cuidadoso de los datos en el equilibrio muestra que para la relación $[NO_2]^2/[N_2O_4]$ (Tabla 3.3) se obtiene un resultado casi constante e igual en valor promedio a $4{,}63 \times 10^{-3}$.

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 4{,}63 \times 10^{-3}$$

Tabla 3.3. Relación $[NO_2]^2/[N_2O_4]$ en los experimentos de la Tabla 3.2

Experimento	$\frac{[NO_2]}{[N_2O_4]}$	$\frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$	$[N_2O_4]\,[NO_2]$
Exp. 1	0,132	$4{,}63 \cdot 10^{-3}$	$9{,}28 \cdot 10^{-3}$
Exp. 2	0,164	$4{,}63 \cdot 10^{-3}$	$4{,}85 \cdot 10^{-3}$
Exp. 3	0,227	$4{,}63 \cdot 10^{-3}$	$1{,}83 \cdot 10^{-3}$
Exp. 4	0,102	$4{,}66 \cdot 10^{-3}$	$20{,}47 \cdot 10^{-3}$
Exp. 5	0,088	$4{,}60 \cdot 10^{-3}$	$31{,}06 \cdot 10^{-3}$

Esta relación se denomina **expresión de la constante de equilibrio** y su valor numérico es **la constante de equilibrio, K_c.** El subíndice c indica que se utilizan concentraciones, expresadas en moles/L.

Es importante recordar que:

El valor de K_c para cualquier reacción:

- Varía sólo con la temperatura.
- Es constante a una temperatura dada.
- Es independiente de las concentraciones iniciales de reactivos y/o productos.

3.10.1. Expresión general de la constante de equilibrio

Acabamos de encontrar para la reacción de disociación del tetróxido de dinitrógeno una expresión matemática que relaciona las concentraciones de productos y de reactivos en el equilibrio. Estas deducciones aplicadas al caso general de una reacción:



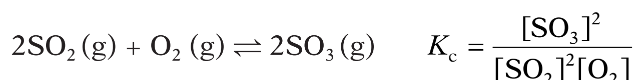
$$aA + bB \ldots \rightleftharpoons cC + dD \ldots \qquad \text{(ecuación 3.4)}$$

conducen a la siguiente expresión de la constante de equilibrio:

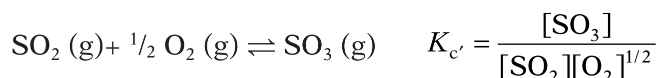
$$\boldsymbol{K_c = \frac{[C]^c[D]^d \ldots}{[A]^a[B]^d \ldots}}$$

en la que en el numerador se escribe el producto de las concentraciones del lado **derecho** de la ecuación (productos) y en el denominador el producto de las concentraciones del lado **izquierdo** (reactivos) y cada concentración está elevada a una potencia dada por su coeficiente estequiométrico en la reacción ajustada.

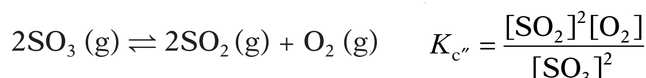
El valor de K_c para una reacción **depende de la temperatura** y de cómo se escribe esa reacción. Por ejemplo, la reacción de conversión de SO_2 a SO_3 puede escribirse de varias formas diferentes, cada una de las cuales vendrá definida por una expresión diferente de la constante de equilibrio. Así:



$$2SO_2\,(g) + O_2\,(g) \rightleftharpoons 2SO_3\,(g) \qquad K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]}$$



$$SO_2\,(g) + {}^1\!/_2\,O_2\,(g) \rightleftharpoons SO_3\,(g) \qquad K_{c'} = \frac{[SO_3]}{[SO_2][O_2]^{1/2}}$$



$$2SO_3\,(g) \rightleftharpoons 2SO_2\,(g) + O_2\,(g) \qquad K_{c''} = \frac{[SO_2]^2[O_2]}{[SO_3]^2}$$

K_c, $K_{c'}$ y $K_{c''}$ tienen valores diferentes, aunque existe una relación entre ellos:

$$K_{c'} = K_c^{1/2} \qquad \text{y} \qquad K_{c''} = 1/K_c$$

La expresión de K_c ha de estar siempre de acuerdo con la reacción química ajustada para la que se calcula. Se debe tener en cuenta que:

- Cuando se **invierte** la reacción, se **invierte** el valor de K_c.
- Cuando se **multiplican** o **dividen** los coeficientes de una reacción ajustada por un determinado coeficiente **n**, la constante de equilibrio queda elevada a la potencia **n.**

Equilibrios múltiples

Como vimos en la primera parte de este tema (apartado 3.5) la ley de Hess permite calcular la variación de entalpía de una reacción a partir de las variaciones de entalpías de otras reacciones, siempre que por combinación de éstas reacciones individuales podamos conseguir la reacción deseada. Es posible aplicar este mismo procedimiento (ver ejercicio de autocomprobación 3.a) a las constantes de equilibrio, teniendo en cuenta que:

> *«La constante de equilibrio de una reacción que puede expresarse como suma de otras reacciones, viene dada por el producto de las constantes de equilibrio de esas reacciones».*

3.10.2. La constante de equilibrio K_p y su relación con la constante K_c

Cuando se manejan equilibrios en fase gaseosa, con frecuencia es útil expresar la constante de equilibrio en función de presiones parciales, en lugar de concentraciones.

A partir de la ecuación de los gases ideales (ver Tema 2) y a una temperatura constante, la presión de un gas está directamente relacionada con su concentración expresada en mol/L, de la siguiente forma:

$$P = \frac{n}{V} RT \qquad \text{(ecuación 3.5)}$$

Para la reacción en equilibrio (ecuación 3.4), podemos escribir:

$$K_p = \frac{P_C^c P_D^d \cdots}{P_A^a P_B^b \cdots}$$

donde P_A, P_B, P_C y P_D son las presiones parciales de equilibrio, expresadas en atmósferas, de A, B, C y D respectivamente.

A partir de la ecuación 3.5 y de la expresión de K_p, podemos deducir fácilmente la expresión que relaciona K_c y K_p

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$$

donde Δn representa la variación del número de moles de gases y se calcula como: suma de los coeficientes de los productos gaseosos – suma de los coeficientes de los reactivos gaseosos en la reacción química ajustada.

$$\Delta n = \Sigma n_{gas}\ (\text{productos}) - \Sigma n_{gas}\ (\text{reactivos})$$

Generalmente, los valores de K_p y K_c son diferentes, debido a que las presiones parciales y concentraciones molares, tanto de reactivos como de productos también lo son. Existe una situación especial, cuando $\Delta n = 0$, como ocurre en la siguiente reacción:



$$H_2\ (g) + I_2\ (g) \rightleftharpoons 2HI\ (g)$$

en la que $K_p = K_c\ (RT)^0$ y por tanto $K_p = K_c$.

En la expresión de la constante de equilibrio no suelen aparecer unidades porque en realidad cada término de presión (en el caso de K_p) o de concentración (en el caso de K_c) está referido a un valor estándar, que es 1 atmósfera o 1 M, respectivamente.

Magnitud de la constante de equilibrio

Valores grandes para la constante de equilibrio, K_c o K_p, de una reacción química, indican un alto grado de conversión de reactivos a productos, como ocurre en la reacción de síntesis del ácido clorhídrico a 298 K.



$$H_2\ (g) + Cl_2\ (g) \rightleftharpoons 2HCl\ (g) \qquad K_c = 2{,}5 \times 10^{33}$$

por el contrario, valores pequeños de K_p o K_c indican que el grado de conversión es también pequeño, caso de la reacción de formación de NO (g) a 298 K.



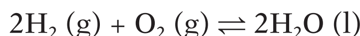
$$N_2\ (g) + O_2\ (g) \rightleftharpoons 2NO\ (g) \qquad K_c = 4{,}5 \times 10^{-31}$$

«Valores de K_p o K_c entre 10^{-10} y 10^{10} indican coexistencia de cantidades significativas de reactivos y productos en una reacción cuando se alcanza el equilibrio».

Es posible describir la extensión con la que transcurre una reacción química, mediante el **grado de disociación, α,** que es el tanto por uno de reactivo disociado.

3.10.3. Equilibrios heterogéneos

Tanto las reacciones en fase gaseosa estudiadas en este tema como las reacciones en disolución, son **reacciones homogéneas** ya que transcurren en una sola fase. Otras reacciones en las que intervienen más de una fase condensada, como ocurre en la reacción de síntesis del agua, se conocen como **reacciones heterogéneas**.



$$2H_2\ (g) + O_2\ (g) \rightleftharpoons 2H_2O\ (l)$$

En general las expresiones de la constante de equilibrio para éste tipo de reacciones son más sencillas ya que no aparecen en ellas las concentraciones de sólidos y líquidos puros.

$$K_c = \frac{1}{[H_2]^2[O_2]}$$

3.11. EL COCIENTE DE REACCIÓN: PREDICCIÓN DE LA DIRECCIÓN DE LA REACCIÓN

Si volvemos a los experimentos 4 y 5 señalados en la Tabla 3.2, en los que inicialmente se hallan presentes cantidades de NO_2 y N_2O_4, vemos que no resulta fácil a simple vista saber si la reacción va a transcurrir en sentido directo (hacia la derecha) o en sentido inverso (izquierda), al establecerse el equilibrio. En este caso y otros similares resulta de gran utilidad introducir el concepto de cociente de reacción.

El cociente de reacción, se designa con la letra ***Q***. Su expresión coincide con la expresión de la constante de equilibrio y su cálculo permite conocer en cualquier momento el sentido en el que va a evolucionar una reacción para alcanzar el equilibrio.

Así, en el experimento 4, el cociente de reacción es:

$$\boldsymbol{Q} = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{(0{,}05)^2}{0{,}446} = 0{,}0056 \quad Q > K_c\text{, la reacción va hacia la izquierda}$$

Es importante recordar que:

- Si $Q = K_c$, la reacción ha alcanzado el equilibrio ($\Delta G = 0$).
- Si $Q < K_c$, la reacción transcurre de izquierda a derecha hasta que se alcanza el equilibrio y Q es igual a K_c.
- Si $Q > K_c$, la reacción por el contrario transcurre de derecha a izquierda hasta llegar al equilibrio.

3.12. CAMBIOS EN LAS CONDICIONES DE EQUILIBRIO. PRINCIPIO DE LE CHÂTELIER

Una vez que un sistema químico ha alcanzado el equilibrio, las concentraciones o presiones parciales de reactivos y productos permanecen constantes. Pero si a este sistema se le somete a un cambio, evoluciona espontáneamente hacia una nueva situación de equilibrio, caracterizada por unas concentraciones o presiones parciales diferentes a las que tenía antes de sufrir la alteración.

Existen tres formas de alterar la composición de una mezcla en equilibrio. Por:

1. Cambios en las concentraciones de las especies reaccionantes.
2. Cambios en la presión o el volumen.
3. Cambios en la temperatura.

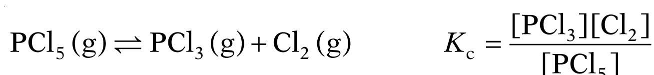
Es importante resaltar que un **catalizador** no puede alterar la composición del equilibrio. Un catalizador, como veremos más adelante, lo que hace es acelerar tanto la velocidad de la reacción directa como la de la inversa, haciendo que el equilibrio se alcance con mayor rapidez.

Para poder determinar, **de forma cualitativa**, la influencia de cada uno de estos cambios en la composición de un sistema en equilibrio, es muy útil conocer **el principio de Le Châtelier.** Este principio establece que:

> *«Cuando en un sistema en equilibrio se modifican cualesquiera de las variables que determinan su estado de equilibrio, el sistema responde desplazando el equilibrio en el sentido de minimizar esos cambios».*

3.12.1. Cambios en las concentraciones de las especies reaccionantes

Consideremos la reacción:



$$PCl_5\,(g) \rightleftharpoons PCl_3\,(g) + Cl_2\,(g) \qquad K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]}$$

si se altera la situación de equilibrio añadiendo, por ejemplo, 1 mol de PCl_3 (g) al matraz de reacción (Fig. 3.4.a) **¿cómo se modificarán las concentraciones de las especies reaccionantes para restablecer de nuevo el equilibrio?**

Según el principio de Le Châtelier el sistema debe evolucionar en el sentido en que se reduzca la concentración de PCl_3 y para ello **el equilibrio se desplazará hacia la izquierda,** aumentando la cantidad de PCl_5. (Fig. 3.4.b).

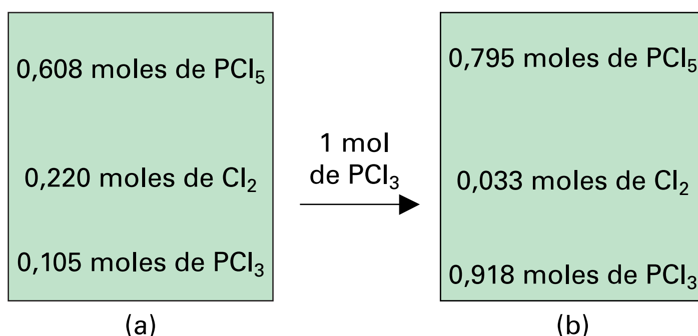


FIGURA 3.4. (a) condiciones iniciales. (b) nuevas condiciones de equilibrio después de añadir un mol de PCl_3.

Esta modificación puede analizarse también considerando el cociente de reacción:

$$Q = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]}$$

Después de la adición de PCl_3, Q será mayor que K_c y para que el equilibrio se restablezca, habrá de incrementarse la concentración de PCl_5.

3.12.2. Cambios en la presión o el volumen

Podemos modificar la presión de un sistema en equilibrio a temperatura constante, de tres formas diferentes:

1. **Añadiendo un gas inerte a volumen constante.** En este caso aumenta la presión total pero las presiones parciales de los reactivos y productos no se modifican y por tanto tampoco lo hace el equilibrio.
2. **Variando la concentración de alguno/s de los reaccionantes.** El efecto de esta acción es similar al estudiado en el apartado 3.12.1.
3. **Modificando el volumen del sistema.** Un aumento del volumen del recipiente de reacción, origina una disminución de las concentraciones, de las presiones parciales y por tanto de la presión total. En general:

> «*Cuando se* ***aumenta el volumen*** *o* ***disminuye la presión*** *de una mezcla de gases, el equilibrio se desplaza en el sentido en que se produce* ***un*** *mayor* ***número de moles*** *de gas. Por el contrario cuando se disminuye el volumen el cambio tiene lugar en el sentido en que se produce un menor número de moles de gas*».

Así en el equilibrio:



$$PCl_5\,(g) \rightleftharpoons PCl_3\,(g) + Cl_2\,(g)$$

Un ↑ de V o ↓ de P desplaza el equilibrio hacia → donde el número de moles es mayor

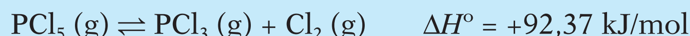
Una ↓ de V o ↑ de P desplaza el equilibrio hacia ← donde hay menor número de moles

3.12.3. Efecto de la temperatura

El valor numérico de la constante de equilibrio depende de la temperatura. Por consiguiente el estado de un sistema en equilibrio se puede alterar mediante cambios de temperatura. Según el principio de Le Châtelier:

> *«Si se suministra calor al sistema (elevando la temperatura) el equilibrio se desplaza en el sentido en que se absorbe calor (reacción endotérmica), mientras que la extracción de calor favorece el desplazamiento en el sentido en el que se desprende calor (reacción exotérmica)».*

Así en el equilibrio:



$$PCl_5\ (g) \rightleftharpoons PCl_3\ (g) + Cl_2\ (g) \qquad \Delta H^o = +92{,}37\ \text{kJ/mol}$$

al ser una reacción endotérmica: un aumento de T desplaza el equilibrio hacia $\longrightarrow$

un descenso de T desplaza el equilibrio hacia $\longleftarrow$

3.13. RELACIÓN ENTRE ΔG^o Y LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Es posible demostrar (ver referencias), mediante cálculos termodinámicos que para una reacción química en fase gaseosa, se cumple que:

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln Q$$

Como en el equilibrio $\Delta G = 0$ y $Q = K_{eq}$ podemos escribir:

$$\Delta G = \Delta G^o + RT \ln K_{eq} = 0 \qquad \Delta G^o = -RT \ln K_{eq}$$

o lo que es igual

$$\boldsymbol{\Delta G^o = -2{,}303\ RT \log K_{eq}}$$

donde $R = 8{,}31\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$ y ΔG^o viene expresada en J mol^{-1}.

Esta ecuación permite calcular concentraciones en el equilibrio a partir de valores de ΔG^o.

CINÉTICA QUÍMICA

Existen reacciones químicas que transcurren a velocidades muy grandes y otras que lo hacen lentamente. Estaría justificado decir que la reacción de síntesis del agua vista en el apartado 3.4, dado su elevado valor de $K_p = 1{,}4 \times 10^{83}$ a 298 K, transcurre por completo a temperatura ambiente y, sin embargo, **¿por qué en estas condiciones no se forma agua?**

A veces, dependiendo del proceso interesa acelerar la velocidad de reacción y otras hacer que transcurra lentamente, como ocurre con aquellas reacciones implicadas en la destrucción de la capa de ozono o con las de descomposición de determinados alimentos. Pero **¿cómo podemos influir en la velocidad de una reacción química?**

La cinética química se ocupa de medir y predecir la velocidad de reacción, así como de estudiar los factores que influyen en ella y por tanto nos va a permitir encontrar respuestas a las preguntas planteadas.

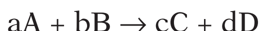
3.14. VELOCIDAD DE UNA REACCIÓN QUÍMICA

La velocidad de una reacción química:

> *«Es la velocidad con que se forman los productos o desaparecen los reactivos en una reacción dada».*

La velocidad de reacción está relacionada con la variación de las concentraciones de reactivos o productos a lo largo del tiempo, y se expresa, generalmente, en moles/L s.

Para una reacción general, representada por la siguiente ecuación ajustada:



$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

la velocidad de reacción en un intervalo de tiempo (Δt), viene dada por la expresión

$$v = -\frac{1}{a}\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b}\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c}\frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d}\frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

en la que:

- Las velocidades de **desaparición** aparecen con signo **negativo**.

- Las velocidades de **formación** aparecen con signo **positivo**.
- Todos los valores de velocidad aparecen divididos por sus respectivos coeficientes estequiométricos en la reacción química ajustada.

La velocidad de reacción no es constante: a medida que la concentración de A o la de B se va haciendo más pequeña, la reacción transcurre más lentamente.

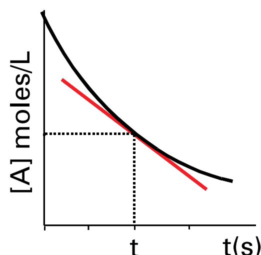


FIGURA 3.5. Representación gráfica de la variación de la [A] en función del tiempo.

El valor de la velocidad así obtenido es un **valor medio** para un intervalo de tiempo Δt. Para obtener la velocidad de la reacción en un instante, es necesario reducir el intervalo de tiempo Δt. Cuando este intervalo se hace muy pequeño ($\Delta t \to 0$), $\frac{1}{a}\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$ es la pendiente de la curva (Fig. 3.5) en el instante t, y la **velocidad instantánea** en el tiempo t es: *la derivada de la concentración de un reactivo o producto con respecto al tiempo, en el momento considerado.*

$$\text{velocidad} = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt}$$

Cuando lo que se quiere es conocer **la velocidad inicial:** que es *la velocidad de reacción cuando los reactivos se ponen inicialmente en contacto,* basta con calcular el valor de la pendiente de la tangente en el gráfico concentración-tiempo correspondiente, para $t = 0$.

3.15. FACTORES QUE AFECTAN A LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

La velocidad de una reacción depende de la naturaleza de los reactivos, de su concentración, de la temperatura y de la presencia o no de catalizadores. La comprensión de estos efectos puede ser de gran utilidad en el control de las velocidades de reacción.

3.15.1. Naturaleza de los reactivos

Existen muchos ejemplos de reacciones que permiten poner de manifiesto la influencia de la naturaleza de los reactivos en la velocidad de reacción. Así, el sodio metálico reacciona violentamente con el agua a

temperatura ambiente, mientras que el calcio metálico lo hace lentamente. Otro ejemplo serían las reacciones siguientes:


F_2 (g) + H_2 (g) → 2HF (g) (rápida a temperatura ambiente)

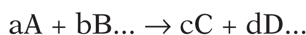

O_2 (g) + 2 H_2 (g) → $2H_2O$ (g) (lenta a temperatura ambiente)

Las reacciones son más rápidas cuando los reactivos están en disolución o en forma gaseosa, ya que así contactan más fácilmente. Cuando se trata de sólidos la velocidad aumenta si se encuentran finamente divididos.

3.15.2. Concentración de los reactivos. Ecuación de velocidad

La expresión matemática de **la ley de velocidad** para una reacción a una temperatura determinada permite predecir la dependencia de la velocidad de reacción con las concentraciones; esta ley o ecuación de velocidad se determina experimentalmente a partir del análisis matemático de las curvas concentración-tiempo (Fig. 3.5).

Si consideramos la reacción ajustada:


aA + bB... → cC + dD...

y suponemos que transcurre totalmente, la ley de velocidad toma la forma:

$$v = k[A]^x[B]^y...$$ **ecuación de velocidad**

Los valores de los exponentes **x** e **y** se determinan experimentalmente y son generalmente números enteros, positivos o cero, aunque a veces pueden ser fraccionarios y/o negativos. Sus valores no guardan, necesariamente relación con los coeficientes estequiométricos (a, b...) de la reacción, como podemos ver a continuación:


H_2 (g) + I_2 (g) → 2HI (g) H_2 (g) + Br_2 (g) → 2HBr (g)

cuyas ecuaciones de velocidad son:

$$v = k[H_2][I_2] \quad \text{y} \quad v = k[H_2][Br_2]^{1/2} \quad \text{respectivamente}$$

A los valores de **x** e **y** se les llama **orden de la reacción** con respecto de A y B. La suma de todos los exponentes x + y... se llama **orden total de la reacción**; si la suma es igual a 1 la reacción es de primer orden, si es igual a 2, de segundo orden y así, sucesivamente.

La constante, $\boldsymbol{k}$, de proporcionalidad, se denomina **constante específica de velocidad** o **constante de velocidad**. Formalmente es la velocidad de la reacción cuando las concentraciones de todos los reactivos son iguales a 1, y su valor para cada reacción:

- es independiente de las concentraciones de reactivos y productos,
- varía con la temperatura,
- depende de la presencia o no de catalizadores,
- se determina experimentalmente y
- sus unidades dependen del valor global de la ecuación de velocidad.

Pero **¿cómo se determina la ecuación de velocidad?**

Para determinar la ecuación de velocidad es necesario encontrar la relación entre la velocidad y la concentración de todos los reactivos. Un procedimiento consiste en utilizar **el método de las velocidades iniciales**. La estrategia de este método se basa en modificar la concentración de uno de los reactivos, manteniendo constantes las concentraciones de los otros y estudiar como afecta esto a la velocidad inicial de la reacción.

Experimento	[A] inicial mol/L	[B] inicial mol/L	v inicial de formación de C mol $L^{-1}s^{-1}$
1	0,05	0,05	$1{,}27 \times 10^{-4}$
2	0,10	0,05	$2{,}54 \times 10^{-4}$
3	0,10	0,10	$5{,}0 \times 10^{-4}$

Los datos tabulados en el cuadro se refieren a la reacción $A + B \rightarrow C$ en la que se ha determinado la velocidad inicial en tres experimentos distintos a la misma temperatura. Cada uno de los experimentos viene gobernado por la misma expresión de la ley de velocidad:

$$\upsilon = k[A]^x[B]^y$$

donde x e y son los valores a determinar a partir de los experimentos realizados.

- Si comparamos las velocidades iniciales de formación de C en los experimentos 1 y 2, vemos que la [B] es igual en ambos, por lo que el cambio de velocidad es debido a cambios en la [A]

$$v = k[A]^x \qquad \text{(ecuación 3.6)}$$

Comparando estos dos experimentos vemos que la [A] ha sido multiplicada por un factor de 2 $\left(\text{ya que } \frac{0,10}{0,05} = 2,0\right)$ y que la velocidad aumenta también en un factor de 2 $\left(\text{ya que } \frac{2,54 \times 10^{-4}}{1,27 \times 10^{-4}} = 2,0\right)$.

x se puede deducir entonces a partir de:

$$2,0 = [2,0]^x \qquad \mathbf{x = 1}$$

- Si hacemos lo mismo en los experimentos 2 y 3, llegamos a la conclusión de que el cambio de velocidad aquí es debido a cambios en la [B]

$$v = k[B]^y \qquad \text{(ecuación 3.7)}$$

a que **y = 1** y a que la ecuación también es de primer orden con respecto a B. Por tanto

$$v = k[A]\,[B]$$

Finalmente el valor de k se determina sustituyendo cualquiera de los tres conjuntos de datos en la expresión de la ley de velocidad. Así, resulta que:

$$k = 5,08 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$$

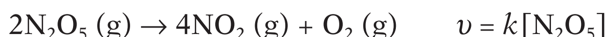
Es posible, también, calcular x e y gráficamente. Para ello, tomamos logaritmos en las ecuaciones 3.6 y 3.7

$$\log v = \log k + x \log [A] \quad \text{y} \quad \log v = \log k + y \log [B]$$

y representamos log $\boldsymbol{v}$ frente a log [A] ó log [B]. En ambos casos se obtiene una línea recta de pendiente x e y respectivamente. Una vez conocidos x e y se puede escribir la ecuación general de velocidad.

Otra forma de determinar el orden de reacción es a partir de las **ecuaciones integradas de velocidad** que son: «Ecuaciones que relacionan la concentración de los reactivos con el tiempo.»

Para una reacción de primer orden:



$$2N_2O_5\ (g) \rightarrow 4NO_2\ (g) + O_2\ (g) \qquad v = k[N_2O_5]$$

su ley diferencial de velocidad la podemos expresar como:

$$-\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k[N_2O_5] \qquad o \qquad -\frac{d[N_2O_5]}{[N_2O_5]} = k\,dt$$

integrando, se obtiene:

$$-\int_{c_0}^{c} \frac{d[N_2O_5]}{[N_2O_5]_0} = k\int_0^t dt \quad ; \quad -\ln\frac{[N_2O_5]}{[N_2O_5]_0} = kt$$

$[N_2O_5]_0$ = concentración inicial de N_2O_5 y

$[N_2O_5]$ = concentración de N_2O_5 en el tiempo t

$\ln [N_2O_5] = -kt + \ln [N_2O_5]_0$ que es la ecuación de una línea recta

Por tanto, si al representar el logaritmo de la concentración de un reactivo frente al tiempo se obtiene una recta, la ecuación es de primer orden. La constante de velocidad sería la pendiente de la recta.

En la Tabla 3.4. se resumen algunas de las expresiones de las ecuaciones integradas de velocidad para la reacción hipotética A → Productos.

TABLA 3.4. Ecuaciones integradas de velocidad

Orden	Ecuación de velocidad	Ecuación integrada	Línea recta	Dirección de la línea recta	*k*
0	$v = k$	$[A] = -kt + [A]_0$	[A] frente a t	Descendiente	– pendiente
1	$v = k[A]$	$\ln [A] = -kt + \ln [A]_0$	ln [A] frente a t	Descendiente	– pendiente
2	$v = k[A]^2$	$1/[A] = kt + 1/[A]_0$	1/[A] frente a t	Ascendente	pendiente

3.15.3. Efecto de la temperatura

Diariamente, aunque quizá de forma inconsciente, estamos influyendo sobre la velocidad de muchas reacciones químicas. Por ejemplo, si queremos acelerar la cocción de un alimento, calentamos a más temperatura, y si queremos que algo no se nos estropee, lo introducimos en la nevera, consiguiendo así que la velocidad de descomposición bacteriana disminuya. La velocidad de la mayoría de las reacciones químicas aumenta con la temperatura. Pero **¿cómo varía la velocidad de reacción con la temperatura?**

Svante Arrhenius en 1889, demostró que las constantes de velocidad de muchas reacciones varían con la temperatura, de la siguiente forma:

$$k = Ae^{-\frac{E^a}{RT}} \qquad \ln k = -E^a/RT + \ln A \qquad \text{(ecuación 3.8)}$$

donde:

E^a es un parámetro llamado **energía de activación** y

A es una constante independiente de la temperatura.

A partir de la (ecuación 3.8) podemos determinar de forma gráfica la E^a, ya que la representación de $\ln k$ frente a $1/T$ proporciona una línea recta, de pendiente $-E^a/R$.

También es posible calcular E^a si se conocen las constantes de velocidad a dos temperaturas distintas, a partir de la siguiente expresión:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E^a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = \frac{E^a}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}\right)$$

3.16. MODELOS TEÓRICOS DE LA CINÉTICA QUÍMICA

Hasta aquí hemos estudiado aspectos relacionados con la velocidad de reacción pero de una forma empírica. A continuación vamos a examinar algunas teorías acerca de las velocidades de reacción, que permitan dar un significado teórico a conceptos, tales como energía de activación y orden de reacción.

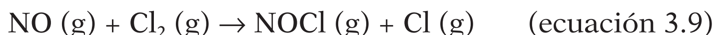
3.16.1. Teoría de las colisiones

La teoría de las colisiones establece que la velocidad de una reacción, ha de ser proporcional al producto de tres factores: 1) de la frecuencia, **Z**, de colisión entre las moléculas; 2) de la fracción de moléculas que tienen una energía mayor que la energía de activación, **f**, y 3) de la probabilidad, **p**, de que las moléculas de reactivos que chocan, lo hagan con una orientación apropiada. Así:

$$\upsilon = Z \times f \times p$$

Esta teoría permite explicar la dependencia de la velocidad con la temperatura y con la concentración de los reactivos, ya que al aumentar la concentración aumentaría el número de choques.

El número de colisiones por unidad de tiempo o frecuencia de colisión entre moléculas en estado gaseoso suele ser muy alta, y depende de la temperatura —cuanto mayor es la temperatura más rápidamente se mueven las moléculas y mayor es el número de choques entre ellas. Suponiendo que todos los choques fueran efectivos y que cada uno de ellos originara moléculas de productos, la velocidad de reacción debería aumentar con la temperatura en la misma proporción con que lo hace la frecuencia de colisión. Sin embargo y tomando como ejemplo la siguiente reacción, a 25 °C:



$$NO\ (g) + Cl_2\ (g) \rightarrow NOCl\ (g) + Cl\ (g) \qquad \text{(ecuación 3.9)}$$

un aumento de 10 °C en la temperatura supone sólo un aumento del 2% en la frecuencia de colisión, mientras que el valor de la velocidad aumenta más de tres veces en relación al que tenía a 25 °C. Esto sólo puede significar que, generalmente, no todas las colisiones dan lugar a reacción.

Para que un choque entre moléculas dé lugar a una reacción, es necesario que éstas tengan una energía mínima, denominada **energía de activación de la reacción, E^a.** La fracción, f, de **moléculas activadas** (moléculas que en el momento del choque tienen energía superior a la E^a), está relacionada con la energía de activación de la siguiente forma:

$$f = e^{-\frac{E^a}{RT}}$$

y aumenta mucho al elevar la temperatura.

Si para que una reacción se produzca sólo tenemos en cuenta que las moléculas han de chocar y, que además, han de hacerlo con una energía

igual o mayor a la energía de activación de la reacción, encontramos que el valor teórico de la velocidad sigue siendo, todavía, mucho mas alto que el encontrado experimentalmente. Esto es así porque no todos los choques entre las moléculas son eficaces; para que una colisión sea **efectiva**, es necesario también que las moléculas choquen con la **orientación adecuada** (Fig. 3.6).

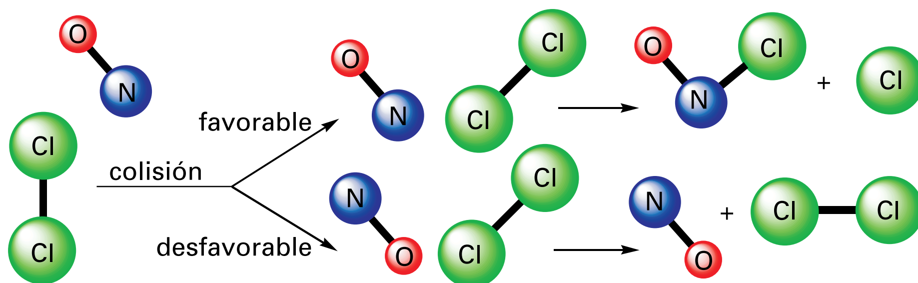


FIGURA 3.6. Importancia de la orientación de las moléculas en la efectividad de una colisión.

3.16.2. Teoría del estado de transición

Esta teoría propuesta por **Henry Eyring** se basa en el siguiente modelo de cómo transcurre una reacción química.

> *«Existe un estado intermedio,* ***estado de transición****, entre el estado de los reactivos y el de los productos en el que se situaría una especie hipotética e inestable,* ***el complejo activado****».*

Podemos representar el complejo activado, de la siguiente forma:



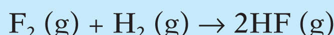
$$\underset{\text{reactivos}}{Cl - Cl + N{=}O} \rightleftharpoons \underset{\text{complejo activado}}{Cl{-}{-}{-}Cl{-}{-}{-}N{=}O} \rightleftharpoons \underset{\text{productos}}{ClNO + Cl}$$

En el complejo activado unos enlaces como el Cl---N se están formando y otros como el Cl---Cl se están rompiendo. El complejo activado así formado, puede dar moléculas de productos o revertir en los reactivos iniciales, dependiendo de que el enlace que se rompa sea el Cl---Cl o el Cl---N, respectivamente. La Figura 3.7 muestra **el perfil de la reacción** entre el Cl_2 y el NO, donde se representan en el eje de ordenadas la energía potencial de las moléculas durante la reacción y en el eje de abcisas una magnitud denominada «**avance de la reacción**» que es la exten-

sión con que transcurre la reacción. Cuando las moléculas de Cl_2 y NO chocan con la suficiente energía y con una orientación adecuada, pueden formar el complejo activado [Cl---Cl---N=O]. La diferencia de energía entre los reactivos y el estado de transición es la **energía de activación de la reacción directa, E_d^a,** mientras que la diferencia de energía entre el estado de transición y los productos representa la **energía de activación de la reacción inversa, E_i^a.**

Es importante recordar que:

- Las E_d^a y E_i^a no son iguales, ni guardan ninguna relación entre sí.
- ΔH^o es igual a $E_d^a - E_i^a$.
- Que el valor absoluto de ΔH sea grande o pequeño va a depender de lo diferente o parecidos que sean los valores de E_d^a y E_i^a.
- Cuando $E_i^a > E_d^a$, la velocidad de la reacción directa es mayor que la de la reacción inversa, ΔH es negativo y la reacción es exotérmica. Por ejemplo:



$$F_2\,(g) + H_2\,(g) \rightarrow 2HF\,(g)$$

- Si $E_d^a > E_i^a$ la velocidad de la reacción directa es menor que la de la inversa, ΔH es positivo y la reacción es endotérmica, como en el ejemplo de la Figura 3.7.

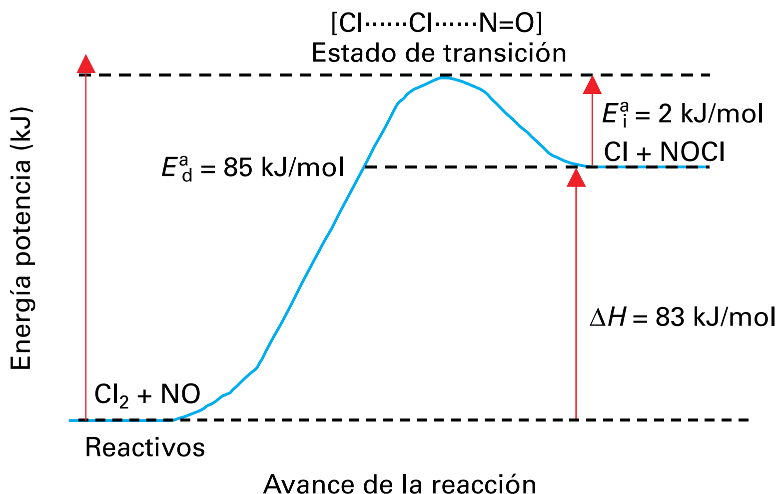


FIGURA 3.7. Diagrama de energía potencial para la reacción $Cl_2 + NO \rightarrow NOCl + Cl$.

En este momento podemos entender y dar una explicación al hecho de que no se forme agua a temperatura ambiente a partir de H_2 y O_2 a pesar del elevado valor de K_p para esta reacción (apartado 3.4), debido a que al ser las dos energías de activación (E_d^a y E_i^a) muy grandes, ambas velocidades de reacción son muy pequeñas.

Estas teorías acerca de las velocidades de reacción aunque no permiten, a nivel teórico, predecir valores de constantes de velocidad, ayudan a interpretar los datos encontrados experimentalmente.

3.17. MECANISMOS DE REACCIÓN

Una ecuación química no indica nada acerca del mecanismo por el que transcurre la reacción. Hay reacciones químicas que transcurren en una sola etapa, como es el caso de la reacción entre el óxido de nitrógeno (II) y el ozono: $NO\ (g) + O_3\ (g) \rightarrow NO_2\ (g) + O_2\ (g)$, donde la ecuación de velocidad viene dada por la expresión $v = k\,[NO]\,[O_3]$.

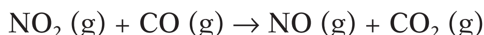
Sin embargo, la mayoría de las reacciones químicas tienen lugar en varias etapas, cada una de las cuales se llama **reacción o proceso elemental**. El conjunto de todos los cambios de una sola etapa por los que transcurre una reacción se denomina **mecanismo de reacción.**

Las reacciones o procesos elementales se clasifican de acuerdo a su **molecularidad**,

> «*que es el número de moléculas que reaccionan en un proceso elemental*».

Cuando solo interviene **una molécula**, la reacción es **unimolecular**. Si lo hacen **dos**, **bimolecular**; si **tres**, **trimolecular**. No se han encontrado molecularidades mayores, ya que la probabilidad de que reaccionen cuatro moléculas es muy pequeña.

En las reacciones que transcurren en varias etapas pueden intervenir ciertas especies que se producen en una reacción elemental y que se consumen en otra y son los llamados **intermedios de reacción**, que nunca deben aparecer en la reacción global. Por ejemplo para la reacción entre el NO_2 y el CO a temperaturas inferiores a 500 K:

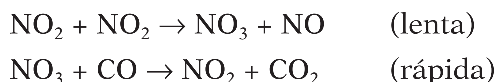


$$NO_2\ (g) + CO\ (g) \rightarrow NO\ (g) + CO_2\ (g)$$

la expresión de la la ley de velocidad determinada experimentalmente, tiene la forma:

$$v = k\,[NO_2]^2$$

El hecho de que el orden de la reacción determinado experimentalmente no coincida con los coeficientes de la reacción global ajustada, indica que la reacción tiene lugar en más de una etapa. Podemos por tanto, postular el siguiente mecanismo en dos etapas:


$NO_2 + NO_2 \rightarrow NO_3 + NO$ (lenta)

$NO_3 + CO \rightarrow NO_2 + CO_2$ (rápida)

Aquí el NO_3 sería una especie intermedia o intermedio de reacción ya que se forma en la 1.ª etapa y se consume en la 2.ª. **La velocidad de la etapa más lenta** en el mecanismo de reacción, es la que **determina la velocidad de la reacción**. Por tanto $v = k\,[NO_2]^2$, reacción de segundo orden con respecto al NO_2.

Aunque no es posible demostrar inequivocamente que este mecanismo propuesto se corresponde con la secuencia de la reacción verdadera, sí podemos afirmar que es posible ya que:

- Es consistente con la estequiometría de la reacción global y
- Se ajusta a la ecuación de velocidad determinada experimentalmente.

3.18. CATÁLISIS

Es posible también aumentar la velocidad de una reacción química utilizando un catalizador.

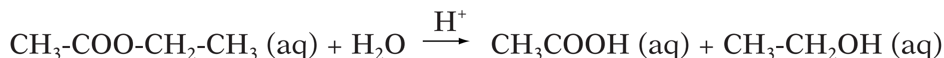
> ***Los catalizadores*** *«son sustancias que modifican la velocidad de las reacciones químicas al permitir que transcurran por rutas alternativas de menor energía de activación».*

Un catalizador:

- Participa en la reacción y no experimenta cambio químico permanente.
- No modifica la constante de equilibrio; solo incrementa la velocidad con la que se alcanza el mismo.
- Participa activamente en la reacción pero no se consume, por lo que no aparece en la reacción ajustada.
- Modifica tanto la velocidad de la reacción directa como la de la inversa, por lo que no afecta al valor de ΔH.

Los procesos catalíticos se clasifican en homogéneos y heterogéneos.

En la catálisis homogénea, el catalizador existe en la misma fase que los reactivos. Un ejemplo de este tipo sería la hidrólisis del acetato de etilo catalizada por ácidos:



$$CH_3\text{-}COO\text{-}CH_2\text{-}CH_3\ (aq) + H_2O \xrightarrow{H^+} CH_3COOH\ (aq) + CH_3\text{-}CH_2OH\ (aq)$$

Se trata de una reacción con una elevada energía de activación y que por lo tanto transcurre lentamente cuando no hay catalizadores presentes.

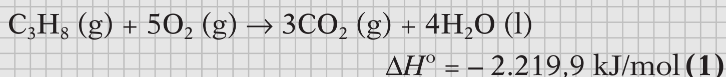
En la catálisis heterogénea, el catalizador se encuentra en una fase distinta a la de los reactivos. Los catalizadores heterogéneos suelen ser metales de transición finamente divididos, sobre los que se adsorben los reactivos en fase líquida o gaseosa. Básicamente la catálisis heterogénea implica las siguientes etapas:

1. Adsorción de los reactivos sobre la superficie del catalizador.
2. Activación de los reactivos (algunas moléculas se orientan de forma determinada y en otras se rompen enlaces).
3. Reacción, formándose un producto adsorbido y
4. Desorción del producto.

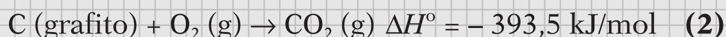
Ejemplos de este tipo de catálisis serían: la oxidación de SO_2 a SO_3, etapa muy importante en el proceso de obtención de ácido sulfúrico, catalizada por V_2O_5 o la descomposición del H_2O_2 en H_2 y O_2, catalizada por platino.

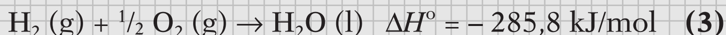
Ejercicios de autocomprobación

1. *a)* A partir de los siguientes datos:


$C_3H_8\ (g) + 5O_2\ (g) \rightarrow 3CO_2\ (g) + 4H_2O\ (l)$

$\Delta H^o = -\ 2.219,9$ kJ/mol **(1)**


C (grafito) + $O_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g)$ $\Delta H^o = -\ 393,5$ kJ/mol **(2)**


$H_2\ (g) + {}^1/_2\ O_2\ (g) \rightarrow H_2O\ (l)$ $\Delta H^o = -\ 285,8$ kJ/mol **(3)**

Calcular la entalpía de formación del propano gas.

b) Calcular la energía de enlace H-Br en el bromuro de hidrógeno sabiendo que:


Entalpía de formación del HBr (g) = −34,54 kJ/mol **(1)**

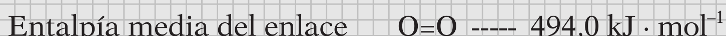

Entalpía de disociación del H_2 (g) = 436,0 kJ/mol **(2)**

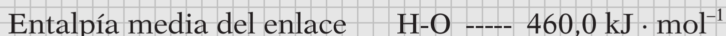

Entalpía de disociación del Br_2 (g) = 192 kJ/mol **(3)**


Entalpía de formación del Br_2 (g) = 30,91 kJ/mol **(4)**

c) Calcular la entalpía de formación del H_2O (g) a partir de los siguientes datos:


Entalpía media del enlace H-H ----- 436,0 kJ · mol^{-1}


Entalpía media del enlace O=O ----- 494,0 kJ · mol^{-1}


Entalpía media del enlace H-O ----- 460,0 kJ · mol^{-1}

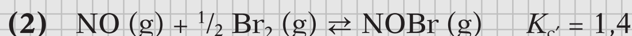
2. A 250 °C, la constante de equilibrio, K_c, para la reacción: $PCl_5\ (g) \rightleftarrows PCl_3\ (g) + Cl_2\ (g)$ es igual a 0,038. Calcular *a)* el grado de disociación, α, del PCl_5 a dicha temperatura, cuando se introducen 5 g de PCl_5 y 2 g de Cl_2 en un recipiente de 1 litro y *b)* la K_p para dicha reacción a 250 °C.

3. *a)* Calcular el valor de K_p, en función de la temperatura T, para la reacción:


$Br_2\ (g) + N_2\ (g) + O_2\ (g) \rightleftarrows 2NOBr\ (g)$

si se conocen los siguientes datos, a la temperatura, T.


(1) $2\ NO\ (g) \rightleftarrows N_2\ (g) + O_2\ (g)$ $K_c = 2,4 \times 10^{30}$


(2) $NO\ (g) + {}^1/_2\ Br_2\ (g) \rightleftarrows NOBr\ (g)$ $K_{c'} = 1,4$

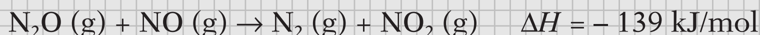
b) Para la reacción: $2SO_2\ (g) + O_2\ (g) \rightleftarrows 2SO_3\ (g)$


$\Delta H^o = -\ 197,8$ kJ/mol

— Si se aumenta la temperatura ¿aumentará o disminuirá la cantidad de SO_3 formado?

— Si se aumenta la presión externa ¿en que sentido se desplazará el equilibrio?

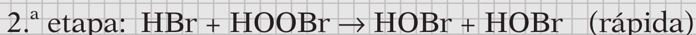
4. La energía de activación de la siguiente reacción, es igual a 209 kJ/mol

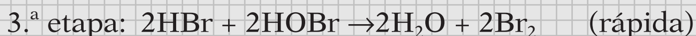

$N_2O\ (g) + NO\ (g) \rightarrow N_2\ (g) + NO_2\ (g) \qquad \Delta H = -139$ kJ/mol

Al utilizar un catalizador la energía de activación pasa a ser de 170 kJ/mol. Calcular el valor de ΔH de la reacción catalizada.

5. A partir del mecanismo propuesto para la reacción de formación de Br_2 a partir de HBr:


1.ª etapa: $HBr + O_2 \rightarrow HOOBr$ (lenta)


2.ª etapa: $HBr + HOOBr \rightarrow HOBr + HOBr$ (rápida)


3.ª etapa: $2HBr + 2HOBr \rightarrow 2H_2O + 2Br_2$ (rápida)

Responder a las siguientes cuestiones:

— ¿Cuál es la reacción global?

— ¿Cuál es la ecuación de velocidad?

— ¿Cuál es el orden total de la reacción?

— ¿Existen especies intermedias? ¿cuáles son?

— ¿Coinciden el orden y la molecularidad?

Soluciones a los ejercicios de autocomprobación

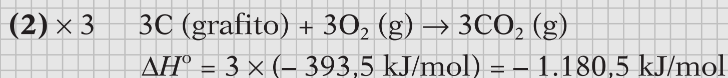
1. *a)* Para calcular la entalpía pedida en el problema utilizaremos la ley de Hess, combinando para ello las ecuaciones químicas adecuadas. Como se trata de obtener C_3H_8, el primer paso será seleccionar la ecuación en la que intervenga este compuesto y hacer que aparezca en ella como producto, lo que se logra invirtiendo **(1).**



– (1) $3CO_2\ (g) + 4H_2O\ (l) \rightarrow C_3H_8\ (g) + 5O_2\ (g)$

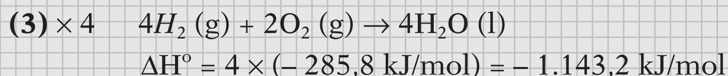
$\Delta H^o = 2.219,9$ kJ/mol

Para tener el número de moles adecuado de CO_2 (g) y H_2O (l), tendremos que multiplicar la ecuación **(2)** por 3 y la **(3)** por 4.



(2) × 3 $3C\ (grafito) + 3O_2\ (g) \rightarrow 3CO_2\ (g)$

$\Delta H^o = 3 \times (-\ 393,5\ kJ/mol) = -\ 1.180,5\ kJ/mol$



(3) × 4 $4H_2\ (g) + 2O_2\ (g) \rightarrow 4H_2O\ (l)$

$\Delta H^o = 4 \times (-\ 285,8\ kJ/mol) = -\ 1.143,2\ kJ/mol$

Combinando las tres ecuaciones: (–1) + 3 × (2) + 4 × (3)

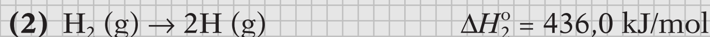


$3C\ (grafito) + 4H_2\ (g) \rightarrow C_3H_8\ (g) \quad \Delta H^o = -103,8\ kJ/mol$

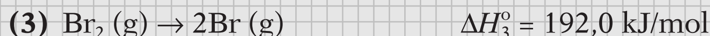
b) Escribiendo las ecuaciones correspondientes a los datos tenemos;



(1) $\frac{1}{2}\ H_2\ (g) + \frac{1}{2}\ Br_2\ (l) \rightarrow HBr\ (g) \quad \Delta H_1^o = -34,54\ kJ/mol$



(2) $H_2\ (g) \rightarrow 2H\ (g) \quad \Delta H_2^o = 436,0\ kJ/mol$

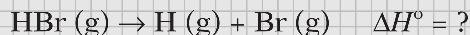


(3) $Br_2\ (g) \rightarrow 2Br\ (g) \quad \Delta H_3^o = 192,0\ kJ/mol$



(4) $Br_2\ (l) \rightarrow Br_2\ (g) \quad \Delta H_4^o = 30,91\ kJ/mol$

La energía de enlace pedida será igual a la variación de la entalpía de la reacción



$HBr\ (g) \rightarrow H\ (g) + Br\ (g) \quad \Delta H^o = ?$

ecuación que se puede obtener como suma de **(–1)** + $\frac{1}{2}$ **(2)** + $\frac{1}{2}$ **(3)** + $\frac{1}{2}$ **(4)**, es decir:

$$\Delta H^{o} = -\Delta H_1^{o} + {}^1/_2\,\Delta H_2^{o} + {}^1/_2\,\Delta H_3^{o} + {}^1/_2\,\Delta H_4^{o} =$$
$$= 34{,}54 + 218 + 96 + 15{,}46 = 364 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\mathbf{E_e\ (H\text{-}Br) = 364\ kJ \cdot mol^{-1}}$$

c) La reacción que se produce es:



$$H_2\,(g) + {}^1/_2\,O_2\,(g) \rightarrow H_2O\,(g) \qquad \Delta H_f^{o} = ?$$

En la formación de H_2O (g) se rompen:

— un enlace H-H y un enlace O=O

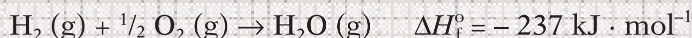
se forman: — dos enlaces H-O

Por tanto: ΣE enlaces rotos = ${}^1/_2\,E_e$ (O=O) + E_e (H-H) = = 494/2 + 436 = 683 kJ.mol^{-1}

ΣE enlaces formados = $2E_e$ (H-O) = $2 \times 460 = 920$ kJ · mol^{-1}

y el calor de formación pedido será igual a:

$$\Delta H_f^{o} = \Sigma E \text{ enlaces rotos} - \Sigma E \text{ enlaces formados} =$$
$$= 683 - 920 = -237 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$H_2\,(g) + {}^1/_2\,O_2\,(g) \rightarrow H_2O\,(g) \qquad \Delta H_f^{o} = -237 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2. *a)*



	PCl_5 (g) ⇄	PCl_3 (g) +	Cl_2 (g)
Concentraciones iniciales	5/208,5	–	2/70
Concentraciones en el equilibrio	$\frac{5}{208,5}(1-\alpha)$	$\frac{5}{208,5}\alpha$	$\frac{5}{208,5}\alpha + \frac{2}{70}$

Masa molecular PCl_5 = 31 + 177,5 = 208,5

Masa molecular Cl_2 = 70

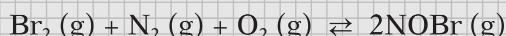
$$K_c = \frac{[PCl_3][Cl_2]}{[PCl_5]} \qquad 0{,}038 = \frac{\frac{5}{208,5}\alpha\left(\frac{5}{208,5}\alpha + \frac{2}{70}\right)}{\frac{5}{208,5}(1-\alpha)}$$

α = 0,488 se ha disociado el 48,8% de PCl_5

b) $K_p = K_c = (RT)^{\Delta n}$ $\qquad \Delta n = 2 - 1 = 1$

$$\mathbf{K_p = 0{,}038\ (0{,}082 \times 523)^1 = 1{,}6213}$$

3. *a)* El valor de K_p de la reacción:



$$Br_2\ (g) + N_2\ (g) + O_2\ (g) \rightleftarrows 2NOBr\ (g)$$

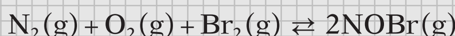
se obtiene sumando a la reacción **(1)** cambiada de signo la **(2)** multiplicada por 2



$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2NO(g) \qquad K_c = \frac{1}{2{,}4 \times 10^{30}} = 0{,}42 \times 10^{-30}$$



$$2NO(g) + Br_2(g) \rightleftarrows 2NOBr(g) \qquad K_c = (1{,}4)^2 = 1{,}96$$



$$N_2(g) + O_2(g) + Br_2(g) \rightleftarrows 2NOBr(g)$$

cuya K de equilibrio será igual a

$$K_c = 0{,}42 \cdot 10^{-30} \times 1{,}96 = 0{,}82 \times 10^{-30}$$

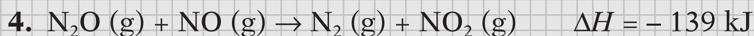
y

$$\boldsymbol{K_p} = K_c(RT)^{\Delta n} = K_c(RT)^{-1} = \frac{0{,}82 \times 10^{-30}}{0{,}082 \times T} = \mathbf{10^{-29}/\boldsymbol{T}}$$

b)
- Un aumento de la temperatura favorece la reacción endotérmica, luego el equilibrio se desplaza hacia la izquierda y disminuye la concentración de SO_3.
- Un aumento de la presión externa hace que la mezcla en equilibrio experimente una reducción de su volumen.

$$K_c = \frac{(nSO_3)^2}{(nSO_2)^2(nO_2)} V$$

Si V disminuye, para establecer de nuevo el valor de K_c, la razón $\frac{(nSO_3)^2}{(nSO_2)^2(nO_2)}$ debe aumentar, y la única forma de que se produzca este aumento, es aumentando el número de moles de SO_3 y para ello el equilibrio se desplaza a la derecha.



4. $N_2O\ (g) + NO\ (g) \rightarrow N_2\ (g) + NO_2\ (g) \qquad \Delta H = -139$ kJ

Sabemos que:

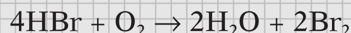
$$E_d^a = 209 \text{ kJ/mol} \qquad \text{y que} \qquad \Delta H = E_d^a - E_i^a$$

sustituyendo cada variable por su valor $\quad -139 = 209 - E_i^a$.

Los catalizadores disminuyen tanto la E_d^a como la E_i^a. Si E_d^a pasa a ser igual a 170 kJ/mol (39 kJ/mol menor que la inicial), E_i^a será igual a 348 – 39 = 309 kJ/mol y

ΔH = 170 – 309 = – 139 kJmol^{-1} o sea que no varía

5. — La reacción global será la resultante de sumar las tres etapas elementales:



$$4HBr + O_2 \rightarrow 2H_2O + 2Br_2$$

— La ecuación de velocidad viene dada por la etapa más lenta $v = k\,[HBr]\,[O_2]$.

— El orden de la reacción será igual a dos, uno con respecto al HBr y uno respecto al O_2.

— Las especies como el HOOBr y el HOBr son especies intermedias ya que se forman y desaparecen en alguna etapa.

— El orden de la reacción se determina experimentalmente y se aplica a la ecuación global, mientras que la molecularidad es el número de moléculas que intervienen en una reacción elemental. Orden y molecularidad coinciden en las reacciones elementales.

Tema 4
ÁCIDOS Y BASES

Dionisia Sanz del Castillo

Ácidos

* Frutas cítricas
* Aspirina
* Coca cola
* Vinagre
* Vitamina C

Bases

* Detergentes
* Jabón
* Limpiadores amoniacales
* Fármacos estomacales















Ácidos y bases que se utilizan en la vida cotidiana

SUMARIO

OBJETIVOS

1. Conocer las teorías ácido-base de Arrhenius, Brönsted y Lewis, sus analogías y sus diferencias.
2. Descubrir las propiedades ácido-base del agua y el concepto de pH.
3. Explicar la disociación iónica del agua.
4. Determinar el pH y pOH de una disolución.
5. Conocer qué es y como funciona un indicador en la medida de la acidez o basicidad de una solución.
6. Indicar la importancia de las disoluciones amortiguadoras y describir como funcionan.
7. Conocer como y porqué se forma la lluvia ácida y las repercusiones que origina en la naturaleza.

4.1. INTRODUCCIÓN

La acidez y la basicidad constituyen el conjunto de propiedades características de dos importantes grupos de sustancias químicas: los **ácidos** y las **bases**.

Los **ácidos** tienen un sabor agrio del que procede su nombre, ya que la palabra ácido deriva del latín *acidus* (agrio). Presentan las siguientes características: hacen que ciertos colorantes, denominados indicadores, cambien de color (enrojecen el papel de tornasol) y que sus disoluciones conduzcan la electricidad. La calidad de una disolución ácida como conductor depende no sólo de la concentración de ácido, sino también de la naturaleza de éste, de modo que, a igualdad de concentración, la comparación de las conductividades de diferentes ácidos permite establecer una escala de acidez entre ellos.

Los ácidos también son capaces de disolver ciertos metales como, por ejemplo, cinc desprendiendo gas hidrógeno y producen efervescencia con el mármol (carbonato cálcico, $CaCO_3$) por desprendimiento de CO_2.

Las **bases**, también llamadas álcalis, término que procede del árabe *al-qali*. Fueron caracterizadas, en un principio, por oposición a los ácidos. Tienen sabor amargo, colorean de azul el papel de tornasol, y al igual que los ácidos, en disolución acuosa conducen la electricidad. Son sustancias que intervienen en reacciones en las que se consigue neutralizar la acción de los ácidos, reaccionando con ellos para formar una sal y agua.

4.2. ÁCIDOS Y BASES DE ARRHENIUS

Según la teoría de Arrhenius un **ácido** es una sustancia que **libera protones (H^+)** en una disolución acuosa $HA \rightarrow A^- + H^+$ y una **base** es una

sustancia que en disolución acuosa **libera iones hidróxido (OH^-)**. Por ejemplo:

Ácido clorhídrico	$HCl\ (g) + H_2O\ (l) \rightleftharpoons Cl^-\ (ac) + H^+\ (ac)$
Hidróxido sódico	$NaOH\ (s) + H_2O\ (l) \rightleftharpoons Na^+\ (ac) + OH^-\ (ac)$

El término protón se refiere a un ion hidrógeno positivo, es decir, un átomo de hidrógeno sin el electrón, y proviene de la ruptura del enlace covalente existente entre el hidrógeno y algún otro elemento. Se representa como H^+, o en su forma hidratada H_3O^+ o H^+ (ac).

Según esta teoría, la reacción entre un ácido y una base, que se denomina de **neutralización**, se reduce a la reacción de un protón con un ion hidróxido para dar una molécula de agua.

$$H^+\ (ac) + OH^-\ (ac) \longrightarrow H_2O$$

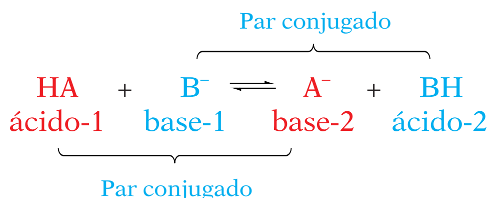
Neutralización $$\underset{\text{ácido}}{HCl} + \underset{\text{base}}{NaOH} \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{sal}}{Na^+Cl^-} + \underset{\text{agua}}{H_2O}$$

Lo que realmente ocurre es que las propiedades del ácido son anuladas por la base.

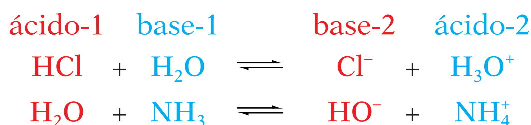
La principal limitación de esta teoría es que sólo es aplicable a sustancias neutras en disolución acuosa y no explica el comportamiento de otras bases que no contienen iones OH^- como, por ejemplo, el amoníaco, NH_3, o el carbonato sódico, Na_2CO_3.

4.3. ÁCIDOS Y BASES DE BRÖNSTED. PARES CONJUGADOS

Según la teoría de Brönsted, un **ácido** es un **dador de protones** y una **base** es un **aceptor de protones**, por lo tanto, una reacción ácido-base es una reacción de transferencia de un protón: el ácido (HA) cede un protón convirtiéndose en la base conjugada (A^-), y el protón es transferido a la base (B^-) para transformarse en su ácido conjugado (BH). La reacción también se puede producir en sentido inverso, y entonces la especie que actúa como ácido es BH mientras que A^- actúa como base aceptando un protón, es lo que representa la doble flecha.

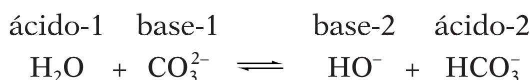


El par de especies que se interconvierten por pérdida o ganancia de un protón se denomina **par conjugado**, por ejemplo:



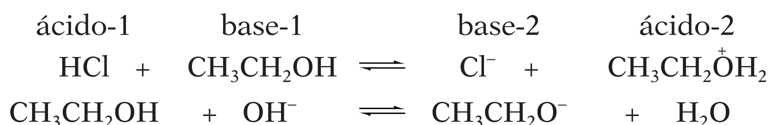
Ácido	Base conjugada	Par conjugado
HCl	Cl^-	HCl/Cl^-
H_3O^+	H_2O	H_3O^+/H_2O
H_2O	OH^-	H_2O/OH^-
NH_4^+	NH_3	NH_4^+/NH_3

Como se observa en la reacción del NH_3 hay una ampliación del concepto de base respecto a la teoría de Arrhenius, que también explica el carácter básico de los carbonatos:

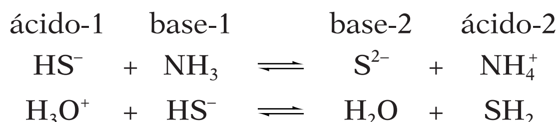


Según esta teoría muchos compuestos como, por ejemplo, el agua se comportan como ácidos o como bases en función de la naturaleza del compuesto al que se enfrente. Estas sustancias capaces de actuar como ácidos o bases se denominan **anfóteros**.

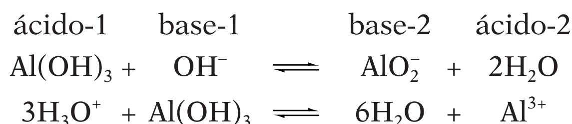
En esta teoría el concepto ácido/base es más amplio y se puede aplicar en disolventes diferentes al agua, como pueden ser los alcoholes, que se comportan como ácidos o bases por su carácter anfótero:



Además del agua y de los alcoholes, existen otros compuestos que presentan carácter anfótero, como pueden ser los iones procedentes de la disociación parcial de los ácidos polipróticos, ácidos que poseen más de un protón (H_3PO_4-ácido fosfórico, H_3BO_3-ácido bórico, H_2SO_4- ácido sulfúrico, H_2S-ácido sulfhídrico...).



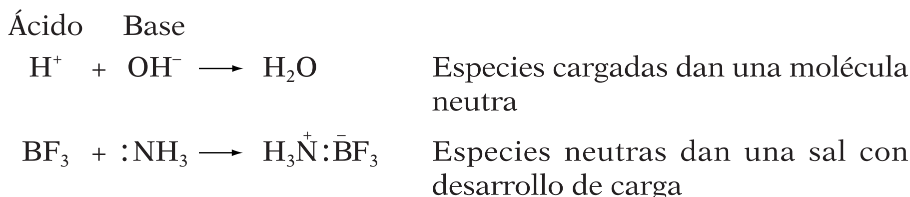
El hidróxido de aluminio también tiene distinto comportamiento en función del pH



4.4. ÁCIDOS Y BASES DE LEWIS

El fundamento de la teoría de Lewis es la capacidad de **dar** (base) o **aceptar** (ácido) **un par de electrones**. Un ácido de Lewis es una especie que posee algún orbital vacío capaz de aceptar un par de electrones. Una base de Lewis es la especie que posee un par de electrones para compartir. Esta definición aumenta considerablemente el número de especies que se pueden considerar como ácidos y bases.

En una reacción ácido-base, el par de electrones de la base forma un enlace covalente con el ácido y en estas reacciones ácido-base las especies pueden tener carga eléctrica (positiva y/o negativa) o ser neutras, como se muestra en los siguientes ejemplos:



En el último caso, la reacción ocurre porque el boro no tiene completo el octete de la capa de valencia y actúa como aceptor del par de electrones no compartido del amoníaco. Es decir, se forma un enlace covalente dativo o coordinado (ver Tema 1).

El protón en esta teoría es un ácido, ya que tiene un orbital vacío y puede aceptar un par de electrones no enlazantes de las sustancias que actuan como bases. A los ácidos de Lewis se les denomina también **ácidos apróticos** ya que reaccionan con bases por captación de un par de electrones y no por ceder un protón. Comparando ambas teorías tenemos:

	Brönsted	Lewis
Ácido	Dador de protones	Aceptor de electrones
Base	Aceptor de protones	Dador de electrones

La teoría de Lewis es más general que la de Brönsted; así, por ejemplo, el $AlCl_3$ y BF_3 son ácidos porque sólo tienen seis electrones en la capa de valencia y al formar un enlace covalente coordinado con una base completan el octete. El $SnCl_4$ también es un ácido porque, aunque tiene ocho electrones, el Sn posee orbitales vacíos *d* y puede llegar a tener diez electrones. Los cationes también son ácidos, al igual que el protón.

4.5. CLASIFICACIÓN DE LOS ÁCIDOS PRÓTICOS

En la clasificación de ácidos de Arrhenius y Brönsted, siempre intervienen los protones y a estos ácidos se les denomina **ácidos próticos**.

La fuerza de un ácido o una base es la capacidad de ceder o aceptar un protón respectivamente. De esta forma se puede decir que ciertos ácidos son más fuertes que otros y que determinadas bases son más fuertes que otras.

Se dice que los **ácidos/bases son fuertes** cuando en disolución acuosa están **totalmente disociados**, es decir, los equilibrios están casi completamente desplazados hacia la derecha. Cuando la **disociación es parcial**, los equilibrios están desplazados a la izquierda y se trata de **ácidos/bases débiles**. La longitud de las flechas indica hacia donde está desplazado el equilibrio.

FUERTES

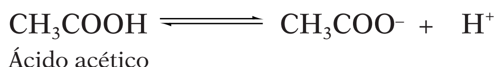

$HCl \rightleftharpoons Cl^- + H^+$

Ácido clorhídrico

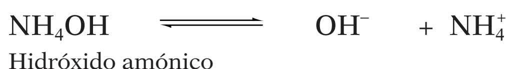

$NaOH \rightleftharpoons OH^- + Na^+$

Hidróxido sódico

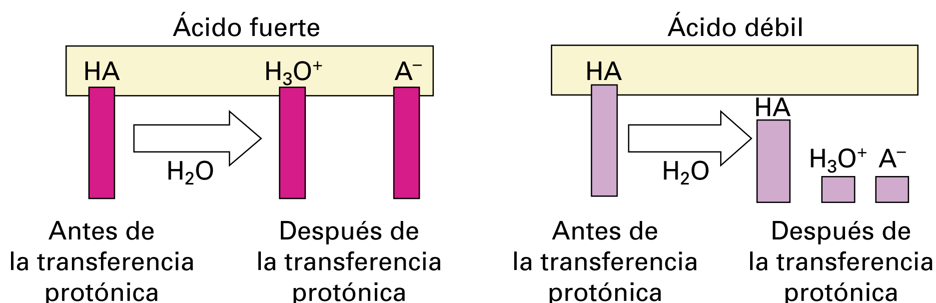
DÉBILES


$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$

Ácido acético


$NH_4OH \rightleftharpoons OH^- + NH_4^+$

Hidróxido amónico



En general, son ácidos fuertes la mayoría de los ácidos inorgánicos y débiles algunos ácidos inorgánicos y la mayoría de los ácidos orgánicos (R-COOH):

Ácidos fuertes

Hidrácidos: HCl, HBr

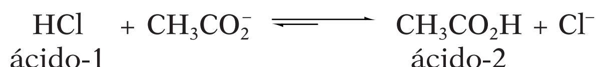
Oxoácidos: HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$

Ácidos débiles

Inorgánicos: H_2CO_3, H_2S, HNO_2, H_3PO_4

Orgánicos: CH_3COOH (ácido acético)
COOH-COOH (ácido oxálico)
$CH_3\ (CH_2)_{16}COOH$ (ácido esteárico)
$CH_3\ (CH_2)_7CH{=}CH\ (CH_2)_7COOH$ (ácido oleico)

Un ácido es más fuerte cuanto menor sea la basicidad de su base conjugada y de forma inversa para las bases, una base será más fuerte cuanto más débil sea su ácido conjugado. La **acidez relativa** de ácidos y bases se determina estudiando las concentraciones de las especies que existen en el equilibrio (apartado 4.6). Si consideramos el siguiente equilibrio:



$$\underset{\text{ácido-1}}{HCl} + CH_3CO_2^- \rightleftharpoons \underset{\text{ácido-2}}{CH_3CO_2H} + Cl^-$$

está desplazado a la derecha porque el ácido clorhídrico es más fuerte que el ácido acético y respecto a las bases correspondientes, el acetato es más básico que el cloruro.

Las reacciones ácido-base ocurren porque la fuerza del ácido-1 es mayor que la del ácido-2, estando desplazado el equilibrio hacia donde estén el ácido y la base más débiles.

Ácidos monopróticos: son aquellos que sólo tienen un protón disociable por molécula, por ejemplo, el ácido clorhídrico (HCl) o el ácido acético (CH_3COOH).

Ácidos polipróticos: son los ácidos que tienen más de un protón disociable por molécula, por ejemplo, ácido sulfúrico (H_2SO_4) o ácido fosfórico (H_3PO_4). Estos ácidos presentan más de un equilibrio de disociación:



$H_2S + H_2O \rightleftharpoons HS^- + H_3O^+$ 1er equilibrio de disociación



$HS^- + H_2O \rightleftharpoons S^{2-} + H_3O^+$ 2º equilibrio de disociación

4.5.1. Relación estructura molecular y carácter ácido-base

Ácidos binarios (X-H)

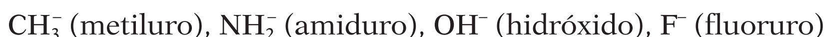
A lo largo de un **periodo** o fila de la tabla periódica, la acidez aumenta a medida que el átomo electronegativo (X) se desplaza a la derecha. Así para la serie:



$$\mathbf{CH_3{-}H,\ NH_2{-}H,\ OH{-}H,\ F{-}H}$$

el protón menos ácido es el que pertenece al metano y el más ácido corresponde al ácido fluorhídrico.

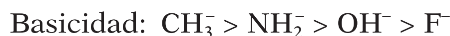
Las bases conjugadas de estos ácidos son respectivamente los aniones:



CH_3^- (metiluro), NH_2^- (amiduro), OH^- (hidróxido), F^- (fluoruro)

La estabilidad de las mismas depende de la electronegatividad (ver Tema 1) que posea el átomo que soporta la carga negativa, por lo tanto la base más estable es el fluoruro y la menos estable el metiluro (CH_3^-) y cualquier factor que estabilice el anión formado disminuye la basicidad.

Como vemos, la acidez aumenta y la basicidad disminuye de izquierda a derecha en el sistema periódico, como consecuencia del incremento de electronegatividad.



Basicidad: $CH_3^- > NH_2^- > OH^- > F^-$



Acidez: $CH_4 < NH_3 < H_2O < HF$

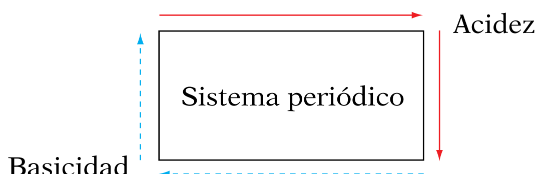
A lo largo de un **grupo** o columna de la tabla periódica, la acidez aumenta y la basicidad disminuye al bajar en la columna, debido a que ahora el factor determinante de la fuerza de un ácido binario es la energía del enlace X-H. A mayor energía de enlace, menor acidez.

Energía de disociación del enlace X-H: HF > HCl > HBr > HI

Acidez: HF < HCl < HBr < HI

Basicidad: $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$

Podemos resumir diciendo que la acidez aumenta y la basicidad disminuye de izquierda a derecha en cada fila y de arriba abajo en cada columna del sistema periódico.



Oxoácidos

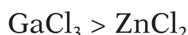
En este caso la fuerza de los ácidos va a depender de la atracción de los electrones del enlace O-H hacia el átomo central, que es función de la electronegatividad del átomo central y del número de oxígenos presentes en la molécula.

Por ejemplo, si comparamos la acidez de HOCl y HOI, como sólo tienen un oxígeno la acidez depende de la electronegatividad del átomo central, el orden de acidez es: HOCl > HOI, ya que el Cl es más electronegativo que el I.

En los ácidos que tienen más de un átomo de oxígeno, como este núcleo es muy electronegativo atrae los electrones y debilita el enlace O-H aumentando así la acidez. Si se comparan H_2SO_4 y H_2SO_3, ácidos que presentan el mismo átomo central, el ácido más fuerte es H_2SO_4 porque tiene más oxígenos que H_2SO_3.

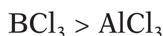
Ácidos de Lewis

Los ácidos de Lewis que necesitan un par de electrones para completar la capa externa son más fuertes que los que necesitan dos pares de electrones.



$$GaCl_3 > ZnCl_2$$

Excepcionalmente los ácidos MX_n aumentan su acidez al subir en la columna del sistema periódico ya que el tamaño de la molécula disminuye y la atracción del núcleo hacia los electrones es mayor.

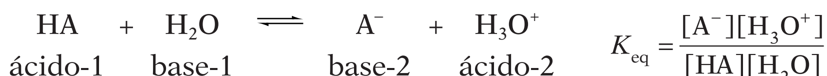


$$BCl_3 > AlCl_3$$

4.6. CONSTANTES DE ACIDEZ

Determinar la acidez de un compuesto supone medir la constante de equilibrio de la reacción ácido-base que se produce. Este valor es único para cada reacción siempre que se mantenga la temperatura.

La fuerza de un ácido depende de la capacidad para su disociación y viene dada por el valor de la constante de equilibrio, que es el cociente de las concentraciones de los productos y de los reactivos.



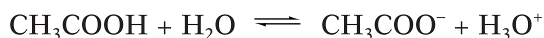
$$\underset{\text{ácido-1}}{HA} + \underset{\text{base-1}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{base-2}}{A^-} + \underset{\text{ácido-2}}{H_3O^+} \qquad K_{eq} = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA][H_2O]}$$

En una disolución acuosa la concentración de H_2O es grande y se puede considerar constante por lo que se define la **constante de acidez K_a** como el producto de la constante de equilibrio por la concentración de agua.

$$K_a = K_{eq}[H_2O] = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]}$$

Cuanto mayor sea el valor de la constante de acidez, mayor será la disociación y por lo tanto más fuerte será el ácido.

Por ejemplo, si consideramos la reacción del ácido acético con el agua:



$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

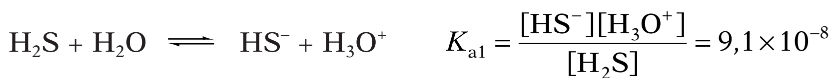
La constante de equilibrio para esta reacción viene dada por la expresión:

$$K_{eq} = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH][H_2O]}$$

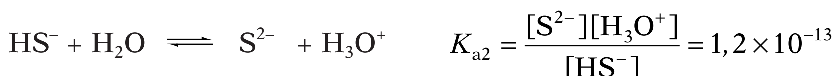
El valor de la constante de acidez K_a viene determinado por la expresión:

$$K_a = K_{eq}[H_2O] = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = 1{,}75 \times 10^{-5} \text{ a } 25\ °C$$

Los ácidos polipróticos presentan más constantes de ionización, por ejemplo, el ácido sulfhídrico presenta dos valores. Como se observa, el valor de la constante de la primera disociación es mayor que el de la segunda y, en general, las constantes disminuyen en 10^{-5} unidades de la disociación precedente.



$$H_2S + H_2O \rightleftharpoons HS^- + H_3O^+ \qquad K_{a1} = \frac{[HS^-][H_3O^+]}{[H_2S]} = 9{,}1 \times 10^{-8}$$



$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons S^{2-} + H_3O^+ \qquad K_{a2} = \frac{[S^{2-}][H_3O^+]}{[HS^-]} = 1{,}2 \times 10^{-13}$$

Las constantes de acidez para los diferentes ácidos tienen valores que pueden variar desde 10 a 10^{-50}. Estos valores se suelen expresar como logaritmos y de esta forma se define el **pK_a** que es **– log K_a.**

La clasificación relativa de acidez/basicidad se hace mediante el estudio de las concentraciones en equilibrio de los ácidos y bases; de esta forma se obtiene la clasificación que se indica en la Tabla 3.1.

La clasificación dada es en disolución acuosa; en estado gaseoso, en el que no existe solvatación, el orden de acidez puede cambiar. Este orden también puede verse alterado con la temperatura, ya que la concentración de las especies en el equilibrio depende de esta variable.

Utilizando los valores de pK_a se puede saber si una reacción ácido-base tendrá lugar. En general, un ácido transferirá un protón a cualquier base conjugada de los ácidos que estén por debajo de él en la tabla. Si hay poca diferencia en los valores de pK_a ambos ácidos estarán presentes en el equilibrio en cantidades considerables.

TABLA 3.1. Valores de p*K*a aproximado para algunos ácidos a 25 °C

Ácido	Base conjugada	K_a	pK_a (relativo al H_2O)
H_2SO_3	HSO_3^-	$1,54 \times 10^{-2}$	1,81
HSO_4^-	SO_4^{2-}	$1,20 \times 10^{-2}$	1,92
H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	$5,93 \times 10^{-3}$	2,23
$CH_2ClCOOH$ (ácido cloroacético)	CH_2ClCOO^-	$1,35 \times 10^{-3}$	2,87
HF	F^-	$6,76 \times 10^{-4}$	3,17
HNO_2	NO_2^-	$4,47 \times 10^{-4}$	3,35
HCOOH (ácido fórmico)	$HCOO^-$	$1,78 \times 10^{-4}$	3,75
C_6H_5COOH (ácido benzoico)	$C_6H_5COO^-$	$6,46 \times 10^{-5}$	4,19
CH_3COOH (ácido acético)	CH_3COO^-	$1,75 \times 10^{-5}$	4,76
$C_5H_5NH^+$ (piridinio)	C_5H_5N (piridina)	$6,84 \times 10^{-6}$	5,16
H_2CO_3	HCO_3^-	$4,45 \times 10^{-7}$	6,36
H_2S	HS^-	$9,10 \times 10^{-8}$	7,04
$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	$6,32 \times 10^{-8}$	7,20
HClO	ClO^-	$3,00 \times 10^{-8}$	7,52
NH_4^+	NH_3	$5,71 \times 10^{-10}$	9,24
H_3BO_3	$H_2BO_3^-$	$5,91 \times 10^{-10}$	9,23
HCN	CN^-	$4,79 \times 10^{-10}$	9,32
C_6H_5OH (fenol)	$C_6H_5O^-$	$1,00 \times 10^{-10}$	10
HCO_3^-	CO_3^{2-}	$4,72 \times 10^{-11}$	10,33
HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	$4,84 \times 10^{-13}$	12,32
HS^-	S^{2-}	$1,20 \times 10^{-13}$	12,92

Como ocurre con los ácidos, se define la constante de basicidad K_b y el pK_b de una disolución acuosa de una base como:



$$H_2O + B \rightleftharpoons OH^- + HB^+ \qquad K_b = K_{eq}[H_2O] = \frac{[OH^-][HB^+]}{[B]}$$

$$pK_b = -\log K_b$$

Bases fuertes son aquellas que presentan constantes de basicidad elevadas en las que la concentración de la base (B) tiende a cero y bases débiles son aquellas en las que coexisten la base y su ácido conjugado, estando determinada la concentración de las dos especies por la constante de basicidad.

Por otro lado, la constante de equilibrio (K_{eq}) está relacionada con la energía libre (ΔG^0), la entalpía (ΔH^0) y entropía (ΔS^0) del sistema mediante la ecuación:

$$\Delta H^0 - T\Delta S^0 = \Delta G^0 = -RT \ln K_{eq} = -2{,}303RT \log K_{eq}$$

R es la constante de los gases $1{,}987\times10^{-3}$ kcal · mol^{-1} · K^{-1} (8,31 J · mol^{-1} · K^{-1}) y T la temperatura absoluta.

Si hay una disminución de energía en el sistema, es decir, si ΔG^0 es negativo, la constante de equilibrio es mayor que 1, esto significa que en el equilibrio hay más moléculas de productos que de reactivos, y la reacción estará desplazada a la derecha. Si ΔG^0 es positivo, el equilibrio estará desplazado a la izquierda (ver tema 3).

4.6.1. Grado de disociación

Si se tiene una disolución con una concentración inicial de ácido c, el grado de disociación (α) en el equilibrio (ver Tema 3), viene dado por:

	ácido-1		base-1		base-2		ácido-2
	HA	+	H_2O	$\rightleftharpoons$	A^-	+	H_3O^+
Concentración inicial	c				0		0
Concentración equilibrio	c (1 – α)				cα		cα

$$K_a = \frac{(c\alpha)(c\alpha)}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{(1-\alpha)}$$

El valor de α varía entre cero (no existe disociación) y uno (disociación total), y su valor depende del disolvente y la temperatura.

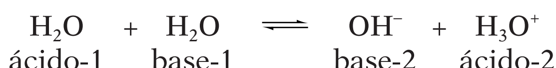
Los ácidos y bases fuertes están completamente disociados, es decir, presentan valores de α próximos a la unidad, lo que supone constantes de acidez y basicidad muy grandes.

En los ácidos y bases débiles el grado de disociación es pequeño y la proporción de AH/A^- y B/BH^+, respectivamente, viene determinada por la constante de disociación.

4.7. AUTOIONIZACIÓN DEL AGUA Y ESCALA DE pH

4.7.1. Equilibrio de ionización del agua

Como ya se ha visto en algunos ejemplos anteriores, el agua puede actuar como ácido y como base, es decir, tiene carácter anfótero. Este hecho permite que las moléculas de agua reaccionen entre ellas actuando unas como ácido y otras como base para dar lugar al equilibrio:



$$\underset{\text{ácido-1}}{H_2O} + \underset{\text{base-1}}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{base-2}}{OH^-} + \underset{\text{ácido-2}}{H_3O^+}$$

La constante de este equilibrio viene determinado por la siguiente ecuación:

$$K = \frac{[OH^-][H_3O^+]}{[H_2O]^2} \qquad K_w = K[H_2O]^2 = [H_3O^+][HO^-]$$

Como la $[H_2O]^2$ se puede considerar constante, se utiliza una nueva constante $\boldsymbol{K_w}$ que se denomina **producto iónico del agua** y que tiene un valor de 10^{-14} moles^2/L^2 para el agua pura a 25 °C. Recordar que la constante de equilibrio depende de la temperatura.

T(°C)	K_w
0	$0,114 \times 10^{-14}$
10	$0,295 \times 10^{-14}$
20	$0,676 \times 10^{-14}$
25	1×10^{-14}
60	$9,550 \times 10^{-14}$

Para el agua pura a 25 °C, $[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ moles/L. Aquellas disoluciones en las que $[H_3O^+] = [OH^-]$ se dice que son neutras. Si aumenta la concentración de una de las especies, como K_w es constante, disminuirá la concentración de la otra especie.

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} \qquad [H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$$

$[H_3O^+] > [OH^-]$ Disolución ÁCIDA

$[H_3O^+] = [OH^-]$ Disolución NEUTRA

$[H_3O^+] < [OH^-]$ Disolución BÁSICA

4.7.2. Concepto y escala de pH

En las disoluciones acuosas las concentraciones de iones H_3O^+ y OH^- están siempre relacionadas por el valor de K_w, por lo que conociendo la concentración de una de las especies podemos determinar la concentración de la otra.

Para facilitar la expresión de las concentraciones de iones $[H_3O^+]$, que varían de 1 (disolución de ácido fuerte) a 10^{-14} (disolución de base fuerte), se utiliza una escala logarítmica denominada de pH y que se define como el logaritmo decimal de $[H_3O^+]$ cambiado de signo.

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

Según esta ecuación el agua pura a 25 °C, cuya $[H_3O^+] = 10^{-7}$ moles/L, tiene un pH = 7. Una disolución en la que $[H_3O^+]$ sea de 10^{-3}, tendrá un pH de 3.

La relación entre pH y pK_a es:

$$K_a = K_{eq}[H_2O] = \frac{[A^-][H_3O^+]}{[HA]} \quad ; \quad [H_3O^+] = \frac{K_a[HA]}{[A^-]}$$

$$\boxed{pH = pK_a - \log [HA]/[A^-]}$$

De forma análoga se define el pOH, como el logaritmo decimal de la concentración de iones hidróxido cambiado de signo.

$$pOH = -\log [OH^-]$$

Disolución NEUTRA	Disolución ÁCIDA	Disolución BÁSICA
$[H_3O^+] = 10^{-7}$ $[OH^-] = 10^{-7}$ pH = 7 pOH = 7	$[H_3O^+] > 10^{-7}$ $[OH^-] < 10^{-7}$ pH < 7 pOH > 7	$[H_3O^+] < 10^{-7}$ $[OH^-] > 10^{-7}$ pH > 7 pOH < 7

La relación entre pH y pOH es evidente y se obtiene a partir de la expresión del producto iónico del agua:

$$[H_3O^+]\,[OH^-] = 10^{-14}$$

$$\log\,([H_3O^+]\,[OH^-]) = \log 10^{-14}$$

$$\log\,[H_3O^+] + \log\,[OH^-] = -14;\ 14 = -\log\,[H_3O^+] - \log\,[OH^-];$$

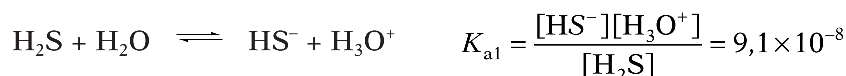
$$\mathbf{14 = pH + pOH}$$

La descripción del grado de acidez en términos de pH tiene la ventaja de evitar operaciones con potencias decimales de exponentes negativos.

pH	$[H_3O^+]$	$[OH^-]$	pOH
0	1	10^{-14}	14
1	10^{-1}	10^{-13}	13
2	10^{-2}	10^{-12}	12
3	10^{-3}	10^{-11}	11
4	10^{-4}	10^{-10}	10
5	10^{-5}	10^{-9}	9
6	10^{-6}	10^{-8}	8
7	10^{-7}	10^{-7}	7
8	10^{-8}	10^{-6}	6
9	10^{-9}	10^{-5}	5
10	10^{-10}	10^{-4}	4
11	10^{-11}	10^{-3}	3
12	10^{-12}	10^{-2}	2
13	10^{-13}	10^{-1}	1
14	10^{-14}	1	0

El cálculo del pH exacto en ácidos polipróticos es más complejo que en los ácidos monopróticos, pero dado que K_{a1} es bastante mayor que K_{a2}, la concentración de protones procedentes de la segunda disociación se supone despreciable frente a los de la primera y se calcula así el pH aproximado.

Por ejemplo, para la determinación del pH de una disolución de H_2S 0,05 M únicamente se considera K_{a1}:



$$H_2S + H_2O \rightleftharpoons HS^- + H_3O^+ \qquad K_{a1} = \frac{[HS^-][H_3O^+]}{[H_2S]} = 9{,}1\times10^{-8}$$

	H_2S	HS^-	H_3O^+
Inicial	0,05	0	0
Equilibrio	0,05 – $[HS^-]$	$[HS^-]$	$[H_3O^+]$

$$K_{a1} = 9{,}1 \times 10^{-8} = \frac{[HS^-][H_3O^+]}{[H_2S]}$$

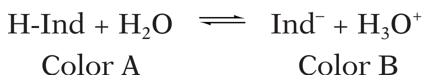
$$\text{Como } [HS^-] = [H_3O^+] \qquad 9{,}1 \times 10^{-8} = \frac{[H_3O^+]^2}{0{,}05 - [H_3O^+]}$$

Despejando y resolviendo la ecuación de 2º grado resulta que $[H_3O^+] = 6{,}75 \times 10^{-5}$.

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log (6{,}75 \times 10^{-5}) = 4{,}17$$

4.7.3. Medida del pH. Indicadores

Existen sustancias que en disolución acuosa tienen la propiedad de cambiar de color en función del pH, estas sustancias se denominan **indicadores**. Son ácidos o bases débiles y presentan distinto color en la estructura protonada y la no protonada. El cambio de color del indicador se denomina **viraje.**



$$\text{H-Ind} + H_2O \rightleftharpoons \text{Ind}^- + H_3O^+$$

Color A Color B

$$K = \frac{[\text{Ind}^-][H_3O^+]}{[\text{H}-\text{Ind}]} \qquad pH = pK + \log \frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{H}-\text{Ind}]}$$

Para que se vea bien el cambio de color, la concentración de una de las especies debe ser aproximadamente 10 veces mayor que la de la otra.

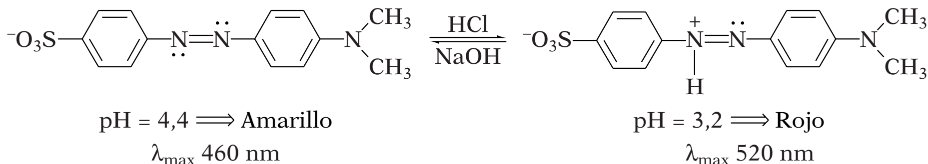
Por tanto, la mayoría de los indicadores cambian de color en un intervalo de pH de unas 2 unidades alrededor del pK. De este modo observando el color que presentan una serie de indicadores añadidos a una disolución de pH desconocido, es posible determinar el pH aproximado de dicha disolución.

A continuación se indican algunos indicadores con su intervalo de viraje.

Indicador	Color forma ácida	Intervalo de viraje de pH	Color forma básica
Violeta de metilo	Amarillo	0-2	Violeta
Naranja de metilo	Rojo	3,1-4,4	Amarillo
Rojo congo	Azul	3-5	Rojo
Rojo de metilo	Rojo	4,2-6,3	Amarillo
Tornasol	Rojo	4,5-8,3	Azul
Rojo cresol	Amarillo	7,2-8,8	Rojo
Fenolftaleina	Incoloro	8,3-10	Rojo
Amarillo alizarina	Amarillo	10,1-12	Violeta

La estructura de los indicadores, generalmente, corresponde a la de un colorante azoico, compuestos orgánicos caracterizados por la presencia de un enlace azo (–N=N–) entre dos anillos aromáticos. Son sistemas conjugados que presentan coloración por absorber en la zona visible del espectro de la luz.

Naranja de metilo



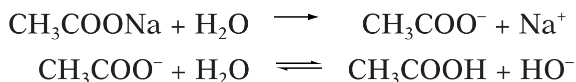
Existen también unos instrumentos llamados pHmetros que miden el pH, con rapidez y precisión, y están basados en la diferencia de potencial que se establece entre dos disoluciones de distinto pH separadas por una membrana.

4.8. CARÁCTER ÁCIDO Y BÁSICO DE LAS DISOLUCIONES DE SALES

Las **sales** son compuestos iónicos que se disocian al disolverlos en agua en cationes (M^+) y aniones (X^-), por lo tanto, en la disolución existen aniones y cationes hidratados.

Es importante saber qué carácter (neutro, ácido o básico) tendrá la disolución de una sal, dependiendo del comportamiento de los aniones y cationes.

Por ejemplo, cuando se disuelve acetato sódico en agua se forman iones Na^+ y CH_3COO^- que es la base conjugada del ácido acético (ácido débil). En la disolución el CH_3COO^- se protona formando ácido acético y OH^-.



$$CH_3COONa + H_2O \longrightarrow CH_3COO^- + Na^+$$
$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + HO^-$$

El Na^+ no reacciona con el agua por lo que la disolución resultante es básica. En la Tabla 4.2 se dan ejemplos de las propiedades ácido-base de cationes y aniones.

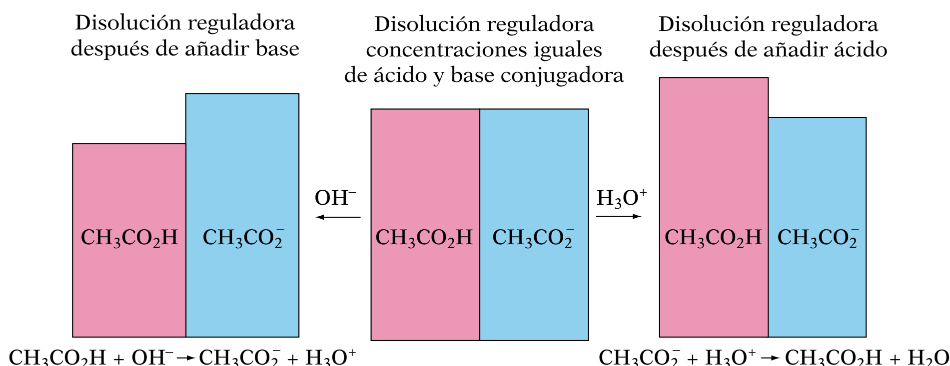
Tabla 4.2. Propiedades ácido base de algunos cationes y aniones

CATIONES		
Ácidos	**Neutros**	**Básicos**
NH_4^+, Al^{3+}, Pb^{2+}, Sn^{2+} Iones de los metales de transición	Li^+, Na^+, K^+, Rb^+ Cs^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}	Ninguno
ANIONES		
Ácidos	**Neutros**	**Básicos**
HSO_4^-	Cl^-, Br^-, I^-, ClO_4^-, NO_3^-	F^-, CN^-, CH_3COO^-, S^{2-}, NO_2^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-, HPO_4^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}

- *Las bases conjugadas de ácidos monopróticos fuertes son aniones neutros y no reaccionan con el agua.*
- *Las bases conjugadas de ácidos débiles son aniones básicos y reaccionan con el agua para dar iones hidróxido.*
- *Las bases conjugadas de ácidos polipróticos son aniones ácidos y se hidrolizan con el agua dando protones.*
- *Los cationes tienen carácter neutro o ácido pero nunca son básicos.*
- *Las sales de catión neutro y anión básico dan disoluciones básicas.*
- *Las sales de cationes ácidos y anión neutro dan disoluciones ácidas.*

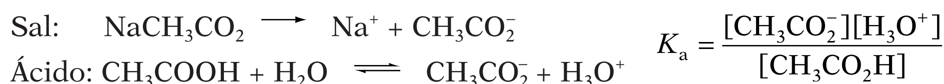
4.9. DISOLUCIONES REGULADORAS

Son disoluciones de ácido débil o base débil con una sal correspondiente a ese ácido o a esa base respectivamente. Sus disoluciones son muy «resistentes» a la variación del pH cuando se adicionan cantidades pequeñas de un ácido o de una base. Se las denomina también disoluciones amortiguadoras, tampón o buffers y tienen un pH próximo al pK_a del ácido débil.



Ácido débil ($CH_3COOH + CH_3COONa$)

En la disolución acuosa de ácido acético y acetato sódico la sal estará totalmente disociada y el ácido parcialmente disociado:



Sal: $NaCH_3CO_2 \longrightarrow Na^+ + CH_3CO_2^-$

Ácido: $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3CO_2^- + H_3O^+$

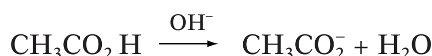
$$K_a = \frac{[CH_3CO_2^-][H_3O^+]}{[CH_3CO_2H]}$$

Si a la disolución se añade ácido, los protones reaccionan con la base ($CH_3CO_2^-$, acetato) para dar ácido y mantener la constante de equilibrio.



$$CH_3CO_2^- \xrightarrow{H_3O^+} CH_3CO_2H + H_2O$$

Cuando se añade una base (OH^-), reacciona con el ácido evitando que la disolución se vuelva básica.

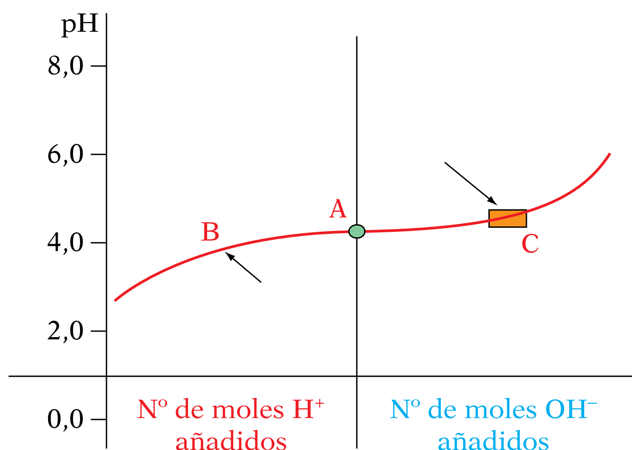


$$CH_3CO_2H \xrightarrow{OH^-} CH_3CO_2^- + H_2O$$

Como $[CH_3CO_2^-]$ es prácticamente igual a la concentración de la sal y $[CH_3CO_2H]$ es la concentración del ácido, la constante de acidez y el pH vienen dados por:

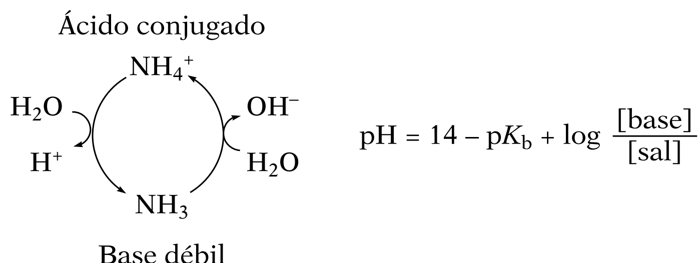
$$K_a = \frac{[\text{sal}][H_3O^+]}{[\text{ácido}]} \Rightarrow [H_3O^+] = K_a \times \frac{[\text{ácido}]}{[\text{sal}]} \Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a + \log\frac{[\text{sal}]}{[\text{ácido}]}$$

A continuación, se observa gráficamente la variación del pH con la concentración de ácido o base añadido a la disolución tampón de pH = A. La adición de pequeñas cantidades de base aumenta el pH hacia el punto C, mientras que la adición de ácido disminuye el pH hacia el punto B:



Base débil (NH_3 + NH_4Cl)

Cuando la disolución reguladora está formada por una base débil y una de sus sales como, por ejemplo, amoníaco y cloruro amónico, la expresión del pH se obtiene de forma análoga al caso anterior.



$$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \log\frac{[\text{base}]}{[\text{sal}]}$$

Existen disoluciones amortiguadoras para diferentes valores de pH:

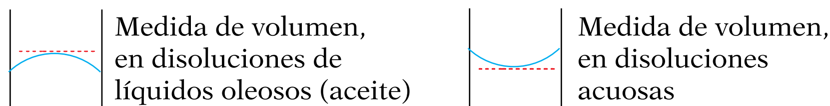
Ácido débil	Base conjugada	pH (pK_a)
Ácido láctico (CH_3—CHOH—COOH)	Ion lactato (CH_3—CHOH—COO^-)	4 (3,85)
Ácido acético (CH_3—COOH)	Ion acetato (CH_3—COO^-)	5 (4,74)
Ácido carbónico (H_2CO_3)	Ion bicarbonato (HCO_3^-)	6 (6,36)
Ion dihidrógeno fosfato($H_2PO_4^-$)	Ion hidrógeno fosfato (HPO_4^-)	7 (7,21)
Ion amonio (NH_4^+)	Amoníaco (NH_3)	9 (9,25)
Ion bicarbonato (HCO_3^-)	Ion carbonato (CO_3^{2-})	10 (10,32)

4.10. VALORACIONES DE ÁCIDOS Y BASES

El pH es una medida de la [H^+] que existe en una disolución, pero no nos indica la cantidad total de ácido que existe, ya que para un ácido débil, ácido acético por ejemplo, la disolución puede estar concentrada pero la disociación no es total.

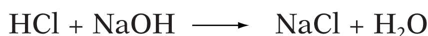
Para determinar la cantidad de un ácido o de una base en una disolución, se lleva a cabo una **valoración** que consiste en neutralizar con una disolución de una base o un ácido, respectivamente, de la que se conoce su concentración.

Si, por ejemplo, queremos saber la cantidad de NaOH que contiene una disolución, se puede valorar con una disolución de ácido clorhídrico. Se prepara una disolución, en un matraz aforado, de HCl de una concentración determinada N_a (equivalentes/litro) y se introduce en una bureta enrasando bien el menisco con la escala.



En un vaso de precipitados se coloca un volumen conocido (V_b) de la disolución de hidróxido de sodio de la que no conocemos la concentración, y se le añaden unas gotas de indicador, por ejemplo fenolftaleina. Así a un pH próximo a 8 cambia el color rojo a incoloro.

A continuación se empieza a añadir, gota a gota, la disolución de ácido clorhídrico sobre la disolución de sosa, agitando continuamente. Cuando todos los iones se han neutralizado desaparece el color de la disolución. La reacción que se produce es:



$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$

Como conocemos la concentración N_a de la disolución de HCl y el volumen que hemos gastado V_a, podemos determinar los equivalentes utilizados en la neutralización. N_aV_a = equivalentes de ácido, que en este caso es igual a los moles de ácido porque es un ácido monoprótico.

El número de equivalentes de ácido empleados es igual al número de equivalentes de base: V_bN_b.

$$\boxed{V_bN_b = N_aV_a}$$

Ecuación en la que sólo se desconoce el valor de N_b $\quad N_b = \dfrac{N_aV_a}{V_b}$

Este método de valoración de ácidos y bases midiendo volúmenes se denomina, en general, **volumetría**. También se pueden llamar **alcalimetrías** (cuando se valora una base) o **acidimetrías** (cuando se valora un ácido).

Es importante no confundir **normalidad** (**N** = nº de equivalentes/litro) con **molaridad** (**M** = nº de moles/litro). En ácidos monopróticos (HCl) y en bases monohidroxiladas (NaOH) coinciden, pero no ocurre así en ácidos polipróticos (H_2SO_4) y bases polihidroxiladas $Ca(OH)_2$.

Los términos a tener en cuenta en las valoraciones son:

Punto de equivalencia: *punto en la reacción donde se han consumido el ácido y la base.*

Punto final: *punto en el cual el indicador cambia de color.*

Valorante: *disolución de concentración conocida que se añade a la disolución a valorar de concentración desconocida.*

Curva de valoración: *representación gráfica del pH frente al volumen (Fig. 4.1).*

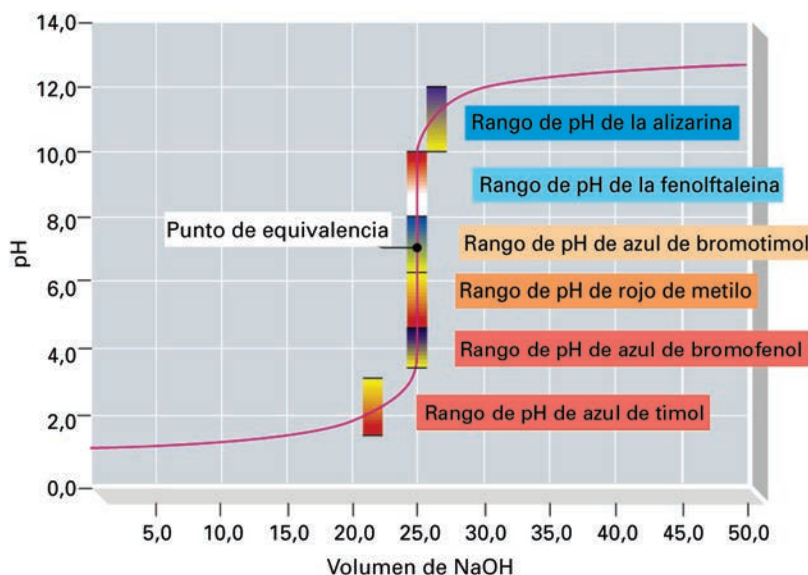


FIGURA 4.1. Valoración de un ácido fuerte con NaOH e intervalo de pH de viraje de algunos indicadores.

4.11. IMPORTANCIA DEL pH EN SISTEMAS NATURALES

pH del suelo

El pH es una de las características que diferencian los tipos de suelos y viene determinado por la composición de las rocas madre que originan el suelo, la vegetación y el clima. Si hay una variación de pH se produce un desequilibrio y se pueden producir disoluciones de la roca, precipitaciones de sales, movilizando los elementos que están en los suelos por lo que se produce una alteración que puede dar lugar a la desaparición de las especies vegetales y animales. Sin embargo, salvo algún accidente, las variaciones bruscas de pH no suelen producirse debido a la capacidad amortiguadora de los suelos especialmente si son ricos en arcilla y materia orgánica (ver Tema 11).

pH del agua

En las aguas dulces el valor de pH oscila entre 6,5 y 8,5 debido a la disolución de sales minerales de los suelos por donde transcurre el agua. El pH puede descender hasta 3 en zonas donde existen explotaciones mine-

ras o subir hasta 9 en aguas con gran contenido en carbonato. En el mar, las variaciones de pH son menores y oscila entre 8 y 8,3.

Las variaciones bruscas, por accidentes, pueden producir la muerte de las especies vegetales y animales acuáticos.

El valor de pH de la lluvia con niveles normales de CO_2 no es inferior a 5,6 (ver apartado 4.12). Actualmente el nivel de CO_2 ha aumentado considerablemente produciéndose el conocido efecto invernadero y que también puede contribuir al aumento de la acidez de la lluvia.

pH de los seres vivos

El mantenimiento del pH de los seres vivos, dentro de un intervalo estrecho, es de vital importancia para ellos. El metabolismo genera gran cantidad de ácidos pero el pH se mantiene gracias a los amortiguadores fisiológicos capaces de aceptar o retener protones, como son las bases presentes en las proteínas, aminoácidos libres, los fosfatos que actuan a nivel intracelular, hemoglobina, y a los mecanismos de regulación pulmonar HCO_3^-/CO_2 presentes tanto en el medio intracelular como extracelular.



$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

La respiración regula indirectamente la concentración de ácido manteniendo la concentración de CO_2.

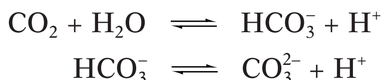
El funcionamiento armónico de los procesos biológicos requiere la acción de los enzimas cuya acción catalítica depende del pH.

Algunas biomoléculas como las proteínas y los ácidos nucleicos poseen grupos funcionales como el amino (NH_2) y el carboxilo (COOH) que pueden llevar a cabo reacciones tipo ácido-base. Por lo tanto, muchas de estas propiedades varían con la concentración de iones H^+ en la solución, que contiene a las moléculas.

4.12. LLUVIA ÁCIDA

Un problema antiguo al que nos enfrentamos actualmente es la **lluvia ácida,** que se produce como consecuencia de la existencia en la atmósfera de óxidos de nitrógeno y de azufre que provienen de la combustión del carbón, derivados del petróleo, procesos industriales, etc. Estos óxidos por reacción con el agua de la lluvia dan lugar a ácidos fuertes aumentando considerablemente el pH de ésta.

El ácido débil más importante disuelto en el agua es el dióxido de carbono, CO_2. El dióxido de carbono disuelto en agua se ioniza y forma ion bicarbonato (HCO_3^-) e ion carbonato (CO_3^{2-}), y tiene una gran influencia en la química del agua:



$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$$
$$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$$

La formación de estos iones incrementa la solubilidad del dióxido de carbono, y a altas concentraciones pueden afectar la respiración de los animales acuáticos. El valor de la concentración de dióxido de carbono en agua [CO_2(aq)] a 25 °C en equilibrio con el aire, que contiene 350 ppm de CO_2, es de $1{,}146 \times 10^{-5}$ M, siendo la constante de equilibrio:

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2]} = 4{,}45 \times 10^{-7}$$

Como el dióxido de carbono disociado parcialmente en agua produce igual concentración de iones H^+ que de HCO_3^- tendremos:

$$[H^+] = [HCO_3^-] = \sqrt{(1{,}146 \times 10^{-5} \times 4{,}45 \times 10^{-7})} = 2{,}25 \times 10^{-6}$$
$$\mathbf{pH} = -\log [H^+] = -\log 2{,}25 \times 10^{-6} = \mathbf{5{,}65}$$

Esto explica por qué el agua pura en contacto con una atmósfera no contaminada es ligeramente ácida, con un **pH** de aproximadamente **5,6**.

Actualmente, encontramos que la lluvia presenta valores de pH en el intervalo 3- 4,5, pudiendo alcanzarse en algunas ocasiones, y en áreas muy contaminadas, valores inferiores a 3.

La generación de lluvia ácida implica reacciones del oxígeno con compuestos de azufre y nitrógeno para formar posteriormente ácidos, que se disuelven en el agua siendo los responsables del aumento de acidez.

Los óxidos de azufre y de nitrógeno pueden provenir de fuentes naturales y de fuentes antropogénicas.

En áreas donde hay gran cantidad de óxidos de nitrógeno y azufre, particularmente asociadas a procesos industriales y a la combustión de combustibles fósiles, la lluvia puede llegar a tener una concentración de ácido de 10 a 100 veces mayor de lo normal.

4.12.1. Factores implicados en la lluvia ácida

En la Figura 4.2 se representa la formación de la lluvia ácida. Como puede verse los compuestos iniciales que dan lugar a la lluvia ácida son: oxígeno, óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre y agua.

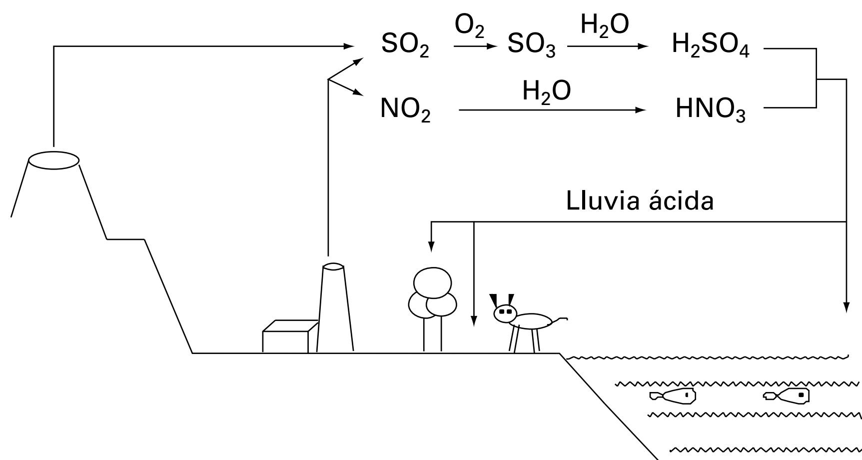


FIGURA 4.2. Esquema de formación de la lluvia ácida.

Óxidos de nitrógeno

Los óxidos de nitrógeno proceden mayoritariamente de la desnitrificación en forma de óxido de dinitrógeno (N_2O) (ver Tema 11) que con el oxígeno se oxida a dióxido de nitrógeno:



$$N_2O + 3/2\ O_2 \rightarrow 2NO_2$$

Otra fuente de óxidos de nitrógeno es la combustión de aceites fósiles en los hornos y motores de los automóviles, ya que se produce a altas temperaturas que permiten la reacción entre el nitrógeno (N_2) y el oxígeno (O_2) del aire. A su vez el óxido de nitrógeno reacciona con más oxígeno para dar dióxido de nitrógeno:



$$N_2 + 2O_2 \rightarrow 2NO_2 \text{ (dióxido de nitrógeno)}$$



$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO \text{ (óxido de nitrógeno)}$$



$$NO + 1/2O_2 \rightarrow NO_2$$

A mayor temperatura, mayor cantidad de óxidos de nitrógeno son vertidos a la atmósfera. En términos globales, las emisiones antropogénicas de estos óxidos supone un 8% del total de los óxidos de nitrógeno que se emiten por medios naturales; sin embargo, en áreas urbanas los niveles relativos pueden elevarse cientos de veces en determinadas condiciones climáticas. Mientras que la concentración global de óxidos de nitrógeno es de 3×10^{-3} ppm (partes por millón), la concentración en algunas ciudades llega a ser de 1-2 ppm.

El dióxido de nitrógeno, por último, reacciona con el agua para formar ácido nítrico y ácido nitroso:



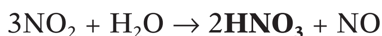
$$2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2$$

El ácido nitroso descompone según la siguiente ecuación:



$$2HNO_2 \rightarrow NO_2 + NO + H_2O$$

por lo que la reacción global puede escribirse:



$$3NO_2 + H_2O \rightarrow 2\mathbf{HNO_3} + NO$$

Este ácido nítrico está presente en la lluvia y es depositado sobre la superficie terrestre.

Óxidos de azufre

Los ciclos del azufre y del nitrógeno son similares, pero la mayor diferencia es que el principal depósito de nitrógeno es la atmósfera, mientras que no lo es para el azufre, presentando este último un daño potencial menor.

Los compuestos de azufre que pasan a la atmósfera en su ciclo natural, provienen de organismos vivos que producen ácido sulfhídrico (H_2S) y sulfuro de dimetilo [$(CH_3)_2S$], éste último procedente del plancton marino, y de los volcanes que contribuyen a introducir en la atmósfera óxidos de azufre y ácido sulfhídrico.

El H_2S y el $(CH_3)_2S$ se convierten en óxido de azufre (SO), el cual es oxidado rápidamente en la atmósfera para dar dióxido de azufre (SO_2):



$$SO + 1/2O_2 \rightarrow SO_2$$

Se estima que el SO_2 liberado a la atmósfera procedente de fuentes naturales es de unos 50 millones de toneladas, mientras que el de las fuen-

tes antropogénicas es alrededor de tres veces mayor. En presencia de oxígeno, el SO_2 pasa a SO_3:



$$SO_2 + 1/2O_2 \rightarrow SO_3$$

Al igual que el NO_2, el SO_3 reacciona con el agua para dar un ácido, en este caso ácido sulfúrico (H_2SO_4):



$$SO_3 + H_2O \rightarrow \mathbf{H_2SO_4}$$

Disminución del pH

Una de las razones por la que los óxidos de azufre y nitrógeno tienen un gran efecto sobre el pH de la lluvia es que el ácido sulfúrico H_2SO_4 y el ácido nítrico HNO_3 son ácidos fuertes que se disocian totalmente:



$$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$$



$$HNO_3 + H_2O \rightarrow H^+ + NO_3^-$$

Como se ha visto anteriormente, el valor normal del pH de la lluvia es de aproximadamente 5,6 en condiciones normales, debido al CO_2 disuelto de la atmósfera, es decir ligeramente ácido. En consecuencia, si los ácidos nítrico y sulfúrico están presentes, disminuirán el valor del pH.

4.12.2. Repercusiones de la lluvia ácida

El incremento de acidez del agua lleva consigo un incremento de la disolución de metales del suelo, lo que repercute en aquellas comunidades que dependen del agua de pozo. Los sistemas de suministro de agua públicos, a gran escala, añaden hidróxido cálcico para elevar el pH a 7. Con ello se previene la disolución de metales como plomo y cobre de las cañerías, que incluso se pueden disolver con independencia de la lluvia ácida. Sin embargo, en las aguas de los pozos es más difícil controlar el pH, y de ahí que la lluvia ácida pueda influir en la salud pública.

Para los peces, la lluvia ácida también representa una amenaza. Durante el invierno los componentes ácidos quedan atrapados en la nieve y cuando llega la primavera se funde y permite su liberación, yendo a parar a los ríos donde el pH puede bajar de 1 a 1,5 unidades. Con la reducción del pH, los peces sufren una pérdida importante de sodio, que es el que mantiene en equilibrio los fluidos del cuerpo del pez, y pueden llegar a morir. Dependerá de la resistencia de la especie o de la posible presencia de calcio en

las aguas donde viva. También la presencia de agua ácida incrementa la concentración de metales tóxicos en los lagos y en los ríos, con una repercusión directa sobre la fauna, ya que entran en la cadena trófica.

Otro perjuicio directo que se atribuye a la lluvia ácida es que impide la transpiración de las hojas de las plantas, lo que conlleva un grave problema para la agricultura. Los bosques son mucho más sensibles porque crecen en suelos pobres y están en un equilibrio precario con su ambiente.

Otro aspecto a considerar es que la lluvia ácida hace disminuir la concentración de metales esenciales como el Mg, K y Ca de los suelos, y también hace que se movilicen metales potencialmente tóxicos como Al, Pb, Zn o Cu, lo que da una idea del poder de la lluvia ácida sobre la composición de los suelos.

No hay que olvidar tampoco el daño que puede causar la lluvia ácida sobre las estructuras metálicas tales como puentes o motores de vehículos, ya que se corroen, y también, un importante deterioro y erosión de construcciones y estatuas ornamentales (mal de piedra); en particular, la lluvia ácida ataca fácilmente al mármol y piedra caliza, cuyo componente fundamental es $CaCO_3$.

Formas de combatir la lluvia ácida

El mecanismo de formación de la lluvia ácida es el más conocido de todos los fenómenos relacionados con la contaminación del medio ambiente y, por tanto, es fácil deducir los métodos para combatirla: eliminar las emisiones de óxidos de azufre y de nitrógeno.

Como el problema de la lluvia ácida no es un problema aislado, sino que forma parte del conjunto de problemas ligados a la contaminación ambiental, se puede enumerar a continuación en líneas generales las vías posibles para disminuir la emisión a la atmósfera de contaminantes:

1. *Sustitución del combustible.*
2. *Cambios en el proceso para minimizar la emisión de contaminantes.*
3. *Eliminación de las emanaciones de los contaminantes.*
4. *Sustitución de los procesos con alternativas de menor contaminación.*
5. *Reubicación de fuentes estacionarias.*
6. *Cambios en los medios de transporte.*
7. *Cambios en los procedimientos de la utilización del suelo.*

Siguiendo esta línea la Unión Europea ha dado un paso decisivo en la implantación de combustibles más ecológicos al aprobar, a finales del año 2001, la nueva directiva sobre la calidad de los combustibles. Los combustibles serán prácticamente libres de azufre, en todos los países pertenecientes a la Unión, y su uso será obligatorio a partir del año 2009. Será el combustible «azufre 0». El combustible en cuestión, a pesar de su nombre, poseerá un máximo de 10 ppm de azufre, cantidad insignificante si se advierte que las actuales gasolinas contienen cinco veces más.

Ejercicios de autocomprobación

1. ¿Cuál es el pH y pOH de una disolución 0,0001 M de hidróxido sódico?

2. Si sabemos que en una disolución acuosa la concentración de iones OH^- es de 10^{-8} moles/litro, determinar la $[H^+]$. Indicar si la disolución es ácida o básica y determinar su pH. Calcular el volumen de agua que hay que añadir para aumentar el pH en dos unidades. ¿Qué se podría hacer para aumentar el pH sin aumentar el volumen de la disolución?

3. Escribir los equilibrios de disociación del ácido fosfórico (H_3PO_4).

4. Calcular la concentración de protones y pH de cada una de las siguientes disoluciones.

a) 0,0020 moles de HCl en 500 mL de disolución

b) 2,5 gramos de KOH en 750 mL de disolución.

5. Determinar la variación de pH que se produce cuando a un litro de una disolución amortiguadora de ácido acético/acetato sódico, 0,2M en las dos sustancias, se adicionan 0,01 moles de NaOH o 0,01 moles de ácido clorhídrico.

Datos: La constante de ácidez del ácido acético es $1{,}8 \times 10^{-5}$ a 25 °C. Suponer que no hay variación de volumen al adicionar la base o el ácido.

Soluciones a los ejercicios de autocomprobación

1. El hidróxido sódico es una base fuerte y su disociación en agua es total:



$$NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$$

Por lo tanto la concentración de iones hidróxido es 10^{-4} M:

$$pOH = -\log [OH^-]$$
$$pOH = -\log 10^{-4} = -(-4) = 4$$

Como la suma del pH y pOH en una solución es igual 14, el pH puede determinarse, restando de 14 el valor de pOH:

$$pH = 14 - pOH = 14 - 4$$
$$pH = 10$$

2. A partir del producto iónico del agua se puede determinar la concentración de protones:

$$10^{-14} = 10^{-8}[H^+] \Rightarrow [H^+] = \frac{10^{-14}}{10^{-8}} = 10^{-6} \text{ moles/L}$$

$[H^+] > [OH^-]$, por lo tanto es una disolucion ácida

$$pH = -\log [H^+] = -\log 10^{-6} = 6$$

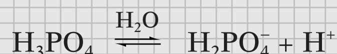
Al aumentar el pH en dos unidades se pasa a pH = 8, por lo que la concentración de protones es 10^{-8} moles/L, y $[OH^-]$ sería de 10^{-6} moles/L.

A partir de la ecuación $V_1N_1 = N_2V_2$, se puede determinar la relación de volúmenes.

$$10^{-6}V_1 = 10^{-8}V_2 \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{10^{-6}}{10^{-8}} = 10^2 \qquad \boxed{V_2 = V_1 \times 100}$$

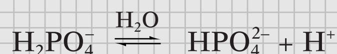
Para aumentar el pH de la disolución sin aumentar prácticamente su volumen, se puede añadir una base sólida, por ejemplo, NaOH, (se debe considerar que la adición de NaOH no aumenta el volumen).

3. Es un ácido triprótico y por lo tanto presenta tres equilibrios de disociación (ver Tabla 3.1):



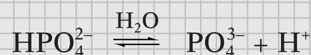
$$H_3PO_4 \xrightleftharpoons{H_2O} H_2PO_4^- + H^+$$

$$K_{a1} = \frac{[H_2PO_4^-][H^+]}{[H_3PO_4]} = 5,93 \times 10^{-3} \quad ; \quad pK_{a1} = 2,23$$



$$H_2PO_4^- \xrightleftharpoons{H_2O} HPO_4^{2-} + H^+$$

$$K_{a2} = \frac{[HPO_4^{2-}][H^+]}{[H_2PO_4^-]} = 6,32 \times 10^{-8} \quad ; \quad pK_{a2} = 7,20$$



$$HPO_4^{2-} \xrightleftharpoons{H_2O} PO_4^{3-} + H^+$$

$$K_{a3} = \frac{[PO_4^{3-}][H^+]}{[HPO_4^{2-}]} = 4,84 \times 10^{-13} \quad ; \quad pK_{a3} = 12,32$$

4. *a)* 0,0020 moles de HCl en 500 mL de disolución.

El ácido clorhídrico es un ácido fuerte y está totalmente disociado, por lo que la concentración de protones es la del ácido.



$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$$

$$[H^+] = M = \frac{\text{N.º moles}}{\text{Volumen (litros)}} = \frac{2 \times 10^{-3}}{0,5} = 4 \times 10^{-3} \text{ moles/L}$$

$$pH = -\log [H^+] = -\log (4 \times 10^{-3}) = 2,40$$

b) 2,5 gramos de KOH en 750 mL de disolución.

La potasa es una base fuerte y está totalmente disociada, siendo la concentración de iones hidróxido la de la base. En primer lugar hay que calcular los moles por litro de disolución de la base.



$$KOH \longrightarrow K^+ + OH^-$$

Masa molecular de KOH = 39 + 16 +1 = 56.

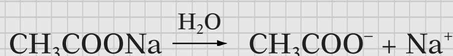
$$M = \frac{\text{N}^{\text{o}}\ \text{moles}}{\text{Volumen (litros)}} = \frac{\frac{2,5}{56}}{\frac{750}{1.000}} = \frac{2,5 \times 1.000}{56 \times 750}$$

$$= 0,0595\ \text{moles/L de KOH}$$

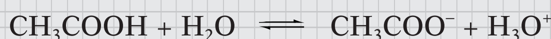
$$10^{-4}/5,95 \times 10^{-2}[H^+] \Rightarrow [H^+] = 1,68 \times 10^{-13} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow pH = -\log(1,68 \times 10^{-13}) = 12,77$$

5. En primer lugar debemos conocer el pH de la disolución inicial de ácido acético y acetato. El acetato sódico en disolución está completamente disociado mientras que el ácido acético al ser un ácido débil está parcialmente disociado, el pH viene dado por $[H_3O^+]$ que se determina a partir de K_a.



$$CH_3COONa \xrightarrow{H_2O} CH_3COO^- + Na^+$$



$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

$$K_a = \frac{[CH_3CO_2^-][H_3O^+]}{[CH_3CO_2H]} = 1,8 \times 10^{-5}$$

	$[CH_3COOH]$	$[CH_3COO^-]$	$[H_3O^+]$
Concentración inicial (moles/L)	0,2	0,2	0
Concentración equilibrio (moles/L)	$0,2 - x$	$0,2 + x$	x

$$K_a = \frac{[CH_3CO_2^-][H_3O^+]}{[CH_3CO_2H]} = 1,8 \times 10^{-5} = \frac{x(0,2 + x)}{0,2 - x}$$

Como es un ácido débil, el grado de disociación es muy pequeño respecto a las concentraciones iniciales y se puede considerar que $0,2 + x \cong 0,2$ y $0,2 - x \cong 0,2$

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{\alpha 0,2}{0,2} \Rightarrow \alpha = [H_3O^+] =$$

$$= 1,8 \times 10^{-5} \Rightarrow pH = -\log[H_3O^+] = 4,74$$

Si añadimos 0,01 mol de NaOH, se produce la neutralización de 0,01 moles del ácido



$$CH_3COOH + NaOH \longrightarrow CH_3COO^- + Na^+ + H_2O$$

La adición de la sosa supone un cambio en las concentraciones:

$$[CH_3COOH] = 0,2 - 0,01 = 0,19 \text{ mol/L}$$
$$[CH_3COO^-] = 0,2 + 0,01 = 0,21 \text{ mol/L}$$

	$[CH_3COOH]$	$[CH_3COO^-]$	$[H_3O^+]$
Concentración inicial (moles/l)	0,19	0,21	0
Concentración equilibrio (moles/l)	$0,19 - x$	$0,21 + x$	x

Sustituyendo en la ecuación de la constante de acidez y haciendo la aproximación de que x es despreciable frente al valor de las otras concentraciones tenemos:

$$1,8 \times 10^{-5} = \frac{x0,21}{0,19} \Rightarrow x = [H_3O^+] =$$
$$= 1,63 \times 10^{-5} \Rightarrow pH = -\log [H_3O^+] = 4,79$$

La variación de pH es de 0,05 unidades.

Análogamente, si añadimos 0,01 mol de HCl, el acetato de transforma a ácido acético



$$CH_3COO^- + HCl \longrightarrow CH_3COOH + Cl^-$$

Las nuevas concentraciones serán:

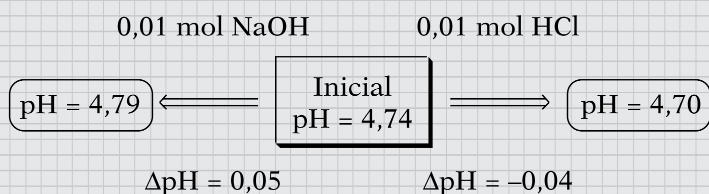
$$[CH_3COOH] = 0,2 + 0,01 = 0,21 \text{ mol/L}$$
$$[CH_3COO^-] = 0,2 - 0,01 = 0,19 \text{ mol/L}$$

	$[CH_3COOH]$	$[CH_3COO^-]$	$[H_3O^+]$
Concentración inicial (moles/l)	0,21	0,19	0
Concentración equilibrio (moles/l)	$0,21 - x$	$0,19 + x$	x

Sustituyendo en la ecuación de la constante de acidez y haciendo la aproximación de que *x* es despreciable frente al valor de las otras concentraciones tenemos:

$$1{,}8 \times 10^{-5} = \frac{x0{,}19}{0{,}21} \Rightarrow x = [H_3O^+] =$$
$$= 1{,}99 \times 10^{-5} \Rightarrow pH = -\log [H_3O^+] = 4{,}70$$

La variación de pH es de -0,04 unidades



UNIDAD DIDÁCTICA II

Tema 5
SOLUBILIDAD Y PRECIPITACIÓN

Consuelo Escolástico León



Estalactitas y estalagmitas en las cuevas del Drach (Mallorca)

SUMARIO

OBJETIVOS

1. Determinar la solubilidad de compuestos iónicos en distintas condiciones, relacionando los conceptos de solubilidad y constante del producto de solubilidad, K_{ps}.
2. Analizar el efecto de la adición de otros iones en los equilibrios de solubilidad.
3. Predecir los casos en los cuales al mezclar dos disoluciones acuosas tendrá lugar una reacción de precipitación y, establecer sus posibles aplicaciones para la eliminación de contaminantes ambientales.
4. Desarrollar los procedimientos más idóneos para la separación de diferentes iones en disolución acuosa mediante la precipitación selectiva.
5. Establecer el efecto de diversos factores como el pH y la formación de iones complejos en disolución acuosa, sobre la solubilidad de los compuestos.
6. Conocer la importancia de las reacciones de precipitación en el análisis cualitativo de iones en disolución acuosa.

5.1. INTRODUCCIÓN

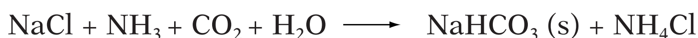
El conocimiento de los equilibrios de solubilidad y las reacciones de precipitación es de gran importancia, debido a que están presentes en muchos procesos en la naturaleza y en otros campos como la industria y la medicina. Por ejemplo, la formación de cuevas está relacionada con la disolución y precipitación de la piedra caliza, cuyo principal componente es el carbonato de calcio, $CaCO_3$, compuesto muy insoluble en el agua. Como el agua de lluvia contiene CO_2(g), disuelve parte del $CaCO_3$(s) dando hidrógenocarbonato de calcio (bicarbonato cálcico) que es soluble y se establece el siguiente equilibrio:



$$CaCO_3\ (s) + CO_2\ (ac) + H_2O \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2\ (ac)$$

Cuando el agua procedente de rocas calizas se deposita en el techo, lentamente se evapora el agua y el CO_2, desplazándose el equilibrio hacia la izquierda, con la formación de $CaCO_3$ sólido. Si este proceso se repite durante mucho tiempo con nuevas gotas de agua, da lugar a la formación de las conocidas **estalactitas**. Estos depósitos de $CaCO_3$ se pueden formar también en el suelo, cuando las gotas de agua se caen, produciéndose en este caso las **estalagmitas**.

En la industria, también se emplean las reacciones de precipitación para la obtención de algunos reactivos, como por ejemplo el carbonato de sodio, Na_2CO_3.



$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow NaHCO_3\ (s) + NH_4Cl$$



$$2NaHCO_3\ (s) \xrightarrow{\Delta} Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

En medicina, por ejemplo, la formación de cálculos en el riñón se debe a la precipitación del oxalato de calcio, CaC_2O_4, cuando las concentra-

ciones de los iones calcio y oxalato son altas. El equilibrio correspondiente es:



$$CaC_2O_4\ (s) \rightleftharpoons Ca^{2+}\ (ac) + C_2O_4^{2-}\ (ac)$$

A través de los equilibrios de solubilidad se puede conocer la relación entre la concentración de iones y la solubilidad de la sal, la influencia del pH sobre la solubilidad, etc.

5.2. EQUILIBRIOS DE SOLUBILIDAD

Los compuestos iónicos pueden ser muy solubles en agua, como es el caso del cloruro de sodio, NaCl, pero también nos encontramos con compuestos iónicos muy poco solubles o prácticamente insolubles como por ejemplo, el cloruro de plata, AgCl.

De forma general, se considera la solubilidad de una sustancia como la máxima cantidad de soluto que se disuelve en una determinada cantidad de disolvente, normalmente agua, a una temperatura específica. La **solubilidad** de un compuesto se puede expresar como los gramos de soluto disueltos por litro de disolución saturada (g/L), o bien, con el término **solubilidad molar** (mol/L), que se define como el número de moles de soluto disueltos en un litro de disolución saturada. En general, un compuesto se considera soluble cuando se puede disolver más de 0,01 moles por litro de disolución, mientras que los compuestos son considerados insolubles si la cantidad de soluto que se puede disolver es menor de 0,01 moles por litro de disolución.

En la Tabla 5.1 se recogen una serie de reglas que nos permiten predecir la solubilidad de algunos compuestos iónicos en agua, a una temperatura de 25 °C.

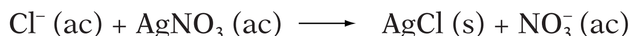
Estas reglas permiten hacer predicciones cualitativas de aquellos compuestos que son solubles en agua y también permiten predecir si al mezclar dos disoluciones con diferentes cationes y aniones tendrá lugar una **reacción de precipitación.**

Las reacciones de precipitación son muy importantes en los métodos de análisis cualitativo y cuantitativos de sustancias inorgánicas, así como a nivel industrial donde se utilizan para la preparación de numerosos reactivos químicos. Por ejemplo, a nivel cualitativo es fácil determinar la presencia del ion Cl^- en el agua añadiendo unas gotas de una disolución de nitrato de plata, $AgNO_3$. Se produce una reacción de precipitación y como

TABLA 5.1. Solubilidad de compuestos iónicos en agua (25 °C)

Compuestos solubles	Compuestos insolubles
— Compuestos formados por iones de metales alcalinos (Li^+, Na^+, K^+, Rb^+ y Cs^+) y el ion amonio (NH_4^+). — Nitratos (NO_3^-), cloratos (ClO_3^-) y bicarbonatos (HCO_3^-). — Haluros (Cl^-, Br^-, I^-), excepto los de Ag^+, Hg_2^{2+} y Pb^{2+}. — Sulfatos (SO_4^{2-}), excepto los de Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+} y Hg_2^{2+}.	— Hidróxidos, excepto los de Ca^{2+}, Sr^{2+} y Ba^{2+} que son algo solubles, y los que contienen iones de metales alcalinos (Grupo 1) y el ion amonio que son solubles. — Sulfuros (S^{2-}), carbonatos (CO_3^{2-}), fosfatos (PO_4^{3-}) y cromatos (CrO_4^{2-}), excepto compuestos con iones de metales alcalinos y el ion amonio que son solubles.

consecuencia se forma un precipitado de cloruro de plata, AgCl, que nos indica la presencia del Cl^-.



$$Cl^- \text{ (ac)} + AgNO_3 \text{ (ac)} \longrightarrow AgCl \text{ (s)} + NO_3^- \text{ (ac)}$$

5.3. CONSTANTE DEL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD, K_{ps}

En general, los compuestos iónicos solubles en agua, en una disolución acuosa se encuentran en forma de iones. Sin embargo, para los compuestos poco solubles en agua, cuando están en disolución acuosa saturada, se establece un equilibrio de solubilidad entre el compuesto sólido y los iones de la disolución. Por ejemplo, para el carbonato de calcio, $CaCO_3$, el equilibrio entre los iones Ca^{2+} y CO_3^{2-} y el $CaCO_3$ sin disolver, se puede representar como:



$$CaCO_3 \text{ (s)} \rightleftharpoons Ca^{2+} \text{ (ac)} + CO_3^{2-} \text{ (ac)}$$

La constante de equilibrio, para el equilibrio de solubilidad del $CaCO_3$ se escribe como:

$$K_{ps} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$$

y se denomina **constante del producto de solubilidad** o **producto de solubilidad** a la constante de equilibrio $\boldsymbol{K_{ps}}$. El $CaCO_3$ no aparece en la

expresión de la K_{ps} ya que al ser un compuesto sólido su concentración permanece constante.

La constante del producto de solubilidad de un compuesto es igual al producto de las concentraciones molares de los iones del compuesto en equilibrio, estando cada concentración elevada a la potencia de su coeficiente estequiométrico en la ecuación del equilibrio. Por ejemplo, para el fosfato de magnesio, $Mg_3(PO_4)_2$, el equilibrio en agua es:



$$Mg_3(PO_4)_2\ (s) \rightleftharpoons 3Mg^{2+}\ (ac) + 2PO_4^{3-}\ (ac)$$

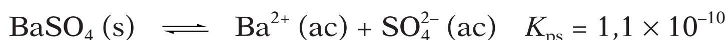
y la expresión de la constante del producto de solubilidad,

$$K_{ps} = [Mg^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$$

La constante K_{ps} depende de la temperatura, pero tiene un valor constante para concentraciones de iones diferentes a una temperatura determinada. En la Tabla 5.2 se dan los valores de K_{ps} a 25 °C de algunos compuestos y los equilibrios de solubilidad correspondientes.

Si la constante K_{ps} tiene un valor pequeño significa que las concentraciones de los iones son bajas cuando se establece el equilibrio y, como consecuencia, la solubilidad es baja.

Entre la solubilidad de un compuesto y el valor de la constante K_{ps} existe una relación que permite calcular la solubilidad a partir de la K_{ps} y al revés. Por ejemplo, el sulfato de bario es un compuesto utilizado en exploraciones radiológicas para examinar el tracto intestinal y no resulta tóxico porque no se absorbe, debido a su baja solubilidad. A partir del valor de la $K_{ps}= 1,1 \times 10^{-10}$, podemos calcular su solubilidad. En primer lugar se escribe el equilibrio donde aparecen los iones que se encuentran en la disolución. Las concentraciones iniciales son iguales a cero porque se considera que aun no se ha disuelto el sólido. Cuando se produce el cambio, se observa que por cada mol de $BaSO_4$ disuelto se forman un mol de Ba^{2+} y un mol de SO_4^{2-}. Los valores del cambio se obtienen de la solubilidad molar representada por s.



$$BaSO_4\ (s) \rightleftharpoons Ba^{2+}\ (ac) + SO_4^{2-}\ (ac) \quad K_{ps} = 1,1 \times 10^{-10}$$

		Ba^{2+} (ac)	SO_4^{2-} (ac)
Inicial (M):		0	0
Cambio (M):		+s	+s
Equilibrio (M):		s	s

Como $$K_{ps} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1,1 \times 10^{-10}$$

TABLA 5.2. Constantes del producto de solubilidad de compuestos iónicos a 25 °C

Compuesto	Equilibrio de solubilidad	K_{ps}
Bromuro de plata	$BrAg\ (s) \rightleftharpoons Ag^+\ (ac) + Br^-\ (ac)$	$5,0 \times 10^{-13}$
Carbonato de bario	$BaCO_3\ (s) \rightleftharpoons Ba^{2+}\ (ac) + CO_3^{2-}\ (ac)$	$5,1 \times 10^{-9}$
Carbonato de calcio	$CaCO_3\ (s) \rightleftharpoons Ca^{2+}\ (ac) + CO_3^{2-}\ (ac)$	$2,8 \times 10^{-9}$
Carbonato de estroncio	$SrCO_3\ (s) \rightleftharpoons Sr^{2+}\ (ac) + CO_3^{2-}\ (ac)$	$1,1 \times 10^{-10}$
Carbonato de magnesio	$MgCO_3\ (s) \rightleftharpoons Mg^{2+}\ (ac) + CO_3^{2-}\ (ac)$	$3,5 \times 10^{-8}$
Carbonato de plata	$Ag_2CO_3\ (s) \rightleftharpoons 2\ Ag^+\ (ac) + CO_3^{2-}\ (ac)$	$8,5 \times 10^{-12}$
Carbonato de plomo (II)	$PbCO_3\ (s) \rightleftharpoons Pb^{2+}\ (ac) + CO_3^{2-}\ (ac)$	$7,4 \times 10^{-14}$
Cloruro de plata	$AgCl\ (s) \rightleftharpoons Ag^+\ (ac) + Cl^-\ (ac)$	$1,8 \times 10^{-10}$
Cloruro de plomo (II)	$PbCl_2\ (s) \rightleftharpoons Pb^{2+}\ (ac) + 2\ Cl^-\ (ac)$	$1,6 \times 10^{-5}$
Cromato de plomo (II)	$PbCrO_4\ (s) \rightleftharpoons Pb^{2+}\ (ac) + CrO_4^{2-}\ (ac)$	$2,8 \times 10^{-13}$
Fluoruro de bario	$BaF_2\ (s) \rightleftharpoons Ba^{2+}\ (ac) + 2\ F^-\ (ac)$	$1,0 \times 10^{-6}$
Fluoruro de calcio	$CaF_2\ (s) \rightleftharpoons Ca^{2+}\ (ac) + 2\ F^-\ (ac)$	$5,3 \times 10^{-9}$
Fluoruro de magnesio	$MgF_2\ (s) \rightleftharpoons Mg^{2+}\ (ac) + 2\ F^-\ (ac)$	$3,7 \times 10^{-8}$
Fluoruro de plomo (II)	$PbF_2\ (s) \rightleftharpoons Pb^{2+}\ (ac) + 2\ F^-\ (ac)$	$2,7 \times 10^{-8}$
Fosfato de calcio	$Ca_3(PO_4)_2\ (s) \rightleftharpoons 3\ Ca^{2+}\ (ac) + 2\ PO_4^{3-}\ (ac)$	$2,0 \times 10^{-29}$
Fosfato de magnesio	$Mg_3(PO_4)_2\ (s) \rightleftharpoons 3\ Mg^{2+}\ (ac) + 2\ PO_4^{3-}\ (ac)$	$1,0 \times 10^{-25}$
Hidróxido de aluminio	$Al(OH)_3\ (s) \rightleftharpoons Al^{3+}\ (ac) + 3\ OH^-\ (ac)$	$1,3 \times 10^{-33}$
Hidróxido de calcio	$Ca(OH)_2\ (s) \rightleftharpoons Ca^{2+}\ (ac) + 2\ OH^-\ (ac)$	$5,5 \times 10^{-6}$
Hidróxido de cobre	$Cu(OH)_2\ (s) \rightleftharpoons Cu^{2+}\ (ac) + 2\ OH^-\ (ac)$	$2,2 \times 10^{-20}$
Hidróxido de cromo (III)	$Cr(OH)_3\ (s) \rightleftharpoons Cr^{3+}\ (ac) + 3\ OH^-\ (ac)$	$6,3 \times 10^{-31}$
Hidróxido de hierro (III)	$Fe(OH)_3\ (s) \rightleftharpoons Fe^{3+}\ (ac) + 3\ OH^-\ (ac)$	$4,0 \times 10^{-38}$
Hidróxido de hierro (II)	$Fe(OH)_2\ (s) \rightleftharpoons Fe^{2+}\ (ac) + 2\ OH^-\ (ac)$	$8,0 \times 10^{-16}$
Hidróxido de magnesio	$Mg(OH)_2\ (s) \rightleftharpoons Mg^{2+}\ (ac) + 2\ OH^-\ (ac)$	$1,8 \times 10^{-11}$
Ioduro de plata	$AgI\ (s) \rightleftharpoons Ag^+\ (ac) + I^-\ (ac)$	$8,3 \times 10^{-17}$
Ioduro de plomo (II)	$PbI_2\ (s) \rightleftharpoons Pb^{2+}\ (ac) + 2\ I^-\ (ac)$	$7,1 \times 10^{-9}$
Oxalato de calcio	$CaC_2O_4\ (s) \rightleftharpoons Ca^{2+}\ (ac) + C_2O_4^{2-}\ (ac)$	$4,0 \times 10^{-9}$
Sulfato de bario	$BaSO_4\ (s) \rightleftharpoons Ba^{2+}\ (ac) + SO_4^{2-}\ (ac)$	$1,1 \times 10^{-10}$
Sulfato de calcio	$CaSO_4\ (s) \rightleftharpoons Ca^{2+}\ (ac) + SO_4^{2-}\ (ac)$	$9,1 \times 10^{-6}$
Sulfato de plomo (II)	$PbSO_4\ (s) \rightleftharpoons Pb^{2+}\ (ac) + SO_4^{2-}\ (ac)$	$1,6 \times 10^{-8}$
Sulfato de plata	$Ag_2SO_4\ (s) \rightleftharpoons 2\ Ag^+\ (ac) + SO_4^{2-}\ (ac)$	$1,4 \times 10^{-5}$
Sulfuro de cadmio	$CdS\ (s) \rightleftharpoons Cd^{2+}\ (ac) + S^{2-}\ (ac)$	$8,0 \times 10^{-28}$
Sulfuro de cobre (II)	$CuS\ (s) \rightleftharpoons Cu^{2+}\ (ac) + S^{2-}\ (ac)$	$6,0 \times 10^{-37}$
Sulfuro de hierro (II)	$FeS\ (s) \rightleftharpoons Fe^{2+}\ (ac) + S^{2-}\ (ac)$	$6,0 \times 10^{-19}$
Sulfuro de manganeso (II)	$MnS\ (s) \rightleftharpoons Mn^{2+}\ (ac) + S^{2-}\ (ac)$	$3,0 \times 10^{-14}$
Sulfuro de mercurio (II)	$HgS\ (s) \rightleftharpoons Hg^{2+}\ (ac) + S^{2-}\ (ac)$	$2,0 \times 10^{-53}$
Sulfuro de plata	$Ag_2S\ (s) \rightleftharpoons 2Ag^+\ (ac) + S^{2-}\ (ac)$	$6,0 \times 10^{-51}$
Sulfuro de plomo (II)	$PbS\ (s) \rightleftharpoons Pb^{2+}\ (ac) + S^{2-}\ (ac)$	$3,0 \times 10^{-28}$

$$(s)\,(s) = 1{,}1 \times 10^{-10}$$
$$s^2 = 1{,}1 \times 10^{-10}$$
$$s = 1{,}05 \times 10^{-5}\ \text{M}$$

Una vez calculado el valor de la solubilidad molar se puede determinar la solubilidad en g/L, sabiendo que la masa molar del $BaSO_4$ es de 233,39 g/mol:

$$\text{Solubilidad } BaSO_4 = \frac{1{,}05 \times 10^{-5}\ \text{mol}}{\text{L}} \times \frac{233{,}39\ \text{g}}{1\ \text{mol}} = 2{,}45 \times 10^{-3}\ \text{g/L}$$

De forma análoga, a partir de los datos de solubilidad molar se puede calcular el valor del producto de solubilidad (ver ejercicios de autocomprobación).

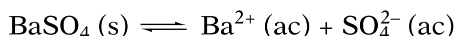
5.4. EFECTO DEL ION COMÚN EN LOS EQUILIBRIOS DE SOLUBILIDAD

En muchas ocasiones se quiere determinar la solubilidad de un compuesto, pero ocurre que en la disolución además del agua pura, existe otra sustancia que tiene un ion común. Para ver el **efecto de un ion común** sobre la solubilidad de un compuesto, podemos considerar por ejemplo, una disolución saturada de $BaSO_4$ a la que se le añade sulfato de sodio, Na_2SO_4.

Desplazamiento del equilibrio Adición de Na_2SO_4







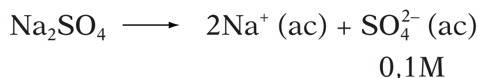
$$BaSO_4\ (s) \rightleftharpoons Ba^{2+}\ (ac) + SO_4^{2-}\ (ac)$$

Al aumentar la concentración de iones SO_4^{2-} y, de acuerdo con el principio de Le Châtelier, se producirá un desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda, para disminuir la concentración de iones SO_4^{2-} adicionados. Esto conlleva que la concentración de iones Ba^{2+} también disminuya y se forme más precipitado de $BaSO_4$ (s), disminuyendo por tanto su solubilidad.

Cuando se adiciona o existe en una disolución un ion común, se produce una disminución de la solubilidad del compuesto en la disolución. En cambio, el producto de solubilidad, como es una constante a una determinada temperatura, no varía aunque en la disolución estén presentes otros compuestos.

Por ejemplo, anteriormente se ha determinado la solubilidad molar del $BaSO_4$ en agua, pero si estuviese en una disolución 0,1 M de Na_2SO_4 y, se calcula su solubilidad se ve que disminuye.

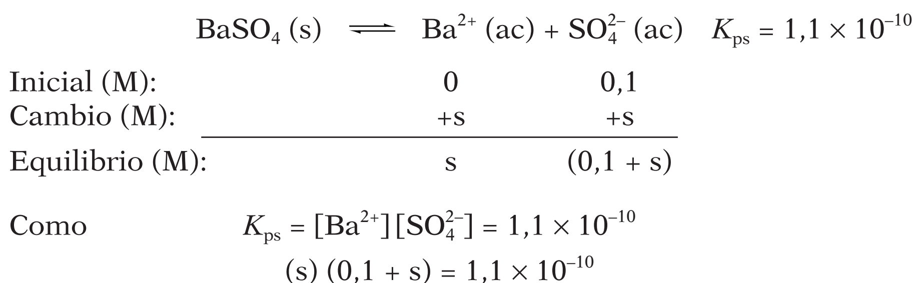
Como el Na_2SO_4 es soluble en agua, por ser un electrolito fuerte, estará totalmente disociado en la disolución:



$$Na_2SO_4 \longrightarrow 2Na^+ (ac) + \underset{0,1M}{SO_4^{2-} (ac)}$$

siendo por tanto, la concentración de los iones SO_4^{2-} 0,1 M.

En el equilibrio de $BaSO_4$ se debe considerar que la concentración inicial de $[SO_4^{2-}] = 0,1$ M, ya que proviene del Na_2SO_4 y, s es la cantidad de moles de $BaSO_4$ que se disuelven por litro de disolución saturada.



$$BaSO_4 (s) \rightleftharpoons Ba^{2+} (ac) + SO_4^{2-} (ac) \quad K_{ps} = 1,1 \times 10^{-10}$$

	Ba^{2+} (ac)	SO_4^{2-} (ac)
Inicial (M):	0	0,1
Cambio (M):	+s	+s
Equilibrio (M):	s	(0,1 + s)

Como $K_{ps} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1,1 \times 10^{-10}$

$$(s)(0,1 + s) = 1,1 \times 10^{-10}$$

Se puede simplificar la ecuación obtenida haciendo la aproximación de que $(0,1 + s) \approx 0,1$, ya que como el $BaSO_4$ es muy insoluble s tiene un valor muy pequeño comparado con 0,1.

$$(s)(0,1) = 1,1 \times 10^{-10}$$

$$s = 1,1 \times 10^{-9} \text{ M}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[Ba^{2+}] = 1,1 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$[SO_4^{2-}] = (0,1 + 1,1 \times 10^{-9}) \approx 0,1 \text{ M}$$

lo que justifica la aproximación que se había hecho anteriormente $(0,1 + s) \approx 0,1$.

En presencia del Na_2SO_4 la solubilidad molar de $BaSO_4$ es de $1,1 \times 10^{-9}$ M, o sea, es más pequeña, del orden de 10.000 veces menor que la calculada cuando el $BaSO_4$ está en agua pura ($1,05 \times 10^{-5}$ M).

Además del efecto del ion común, la solubilidad del soluto también puede verse modificada por el efecto de otros iones que no son comunes con uno de los iones del soluto, pero que se encuentran en la misma disolución, dando como resultado un aumento de la solubilidad. Este efecto es conocido como **efecto salino.**

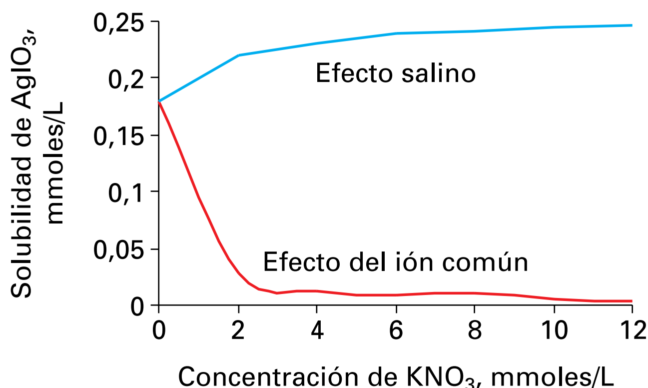


FIGURA 5.1. Efecto salino y del ion común sobre la solubilidad del $AgIO_3$ al adicionar KNO_3.

En química analítica se utiliza el efecto de ion común para producir la precipitación completa de un ion.

5.5. REACCIONES DE PRECIPITACIÓN

Anteriormente se ha visto que las reacciones de precipitación son aquellas que se producen en disolución acuosa y, se caracterizan por la formación de un compuesto insoluble llamado **precipitado**. A partir de las reglas de solubilidad del apartado 5.2 y de las constantes de producto de solubilidad de la Tabla 5.2, es posible predecir si al mezclar dos disoluciones o bien, al añadir otro compuesto soluble a una disolución se formará un precipitado. También es necesario calcular los valores del cociente de reacción Q, denominado **producto iónico**, que tiene la misma forma que la expresión de la constante de equilibrio pero con las concentraciones iniciales de los compuestos, en lugar de las concentraciones del equilibrio. Para predecir si se formará o no precipitado, se compara el valor de Q con K_{ps}.

- Si Q > K_{ps}, se produce la precipitación (reacción hacia la izquierda).
- Si Q = K_{ps}, no se produce precipitación (en equilibrio).
- Si Q < K_{ps}, no se produce precipitación (reacción hacia la derecha).

Cuando Q > K_{ps}, significa que las concentraciones iniciales de los iones son mayores que la concentraciones en el equilibrio, por tanto, se produce una reacción hacia la izquierda formándose precipitado. En este caso la disolución esta sobresaturada. En cambio, si Q < $K_{ps,}$ nos indica que las concentraciones iónicas iniciales son menores que las del equilibrio, o sea, la reacción se ha producido hacia la derecha, siendo una disolución no saturada y, en el caso que Q = K_{ps}, la reacción está en equilibrio y la disolución está saturada.

Por ejemplo, si mezclamos una disolución de nitrato de plomo (II), $Pb(NO_3)_2$, y otra de NaCl, obteniendo una disolución que tiene $[Pb^{2+}]$ = 0,1 M y $[Cl^-]$ = 0,25 M, ¿se formará un precipitado de cloruro de plomo (II), $PbCl_2$?

El equilibrio de solubilidad para esta reacción y su K_{ps} son:



$$PbCl_2\ (s) \rightleftharpoons Pb^{2+}\ (ac) + 2\ Cl^-\ (ac) \qquad K_{ps} = 1{,}6 \times 10^{-5}$$

Como el producto iónico Q tiene la misma expresión que K_{ps}, pero con las concentraciones iniciales, se representa por

$$Q = [Pb^{2+}]_{inicial}\,[Cl^-]^2_{inicial}$$

y se sustituyen las concentraciones por los valores al iniciarse la reacción:

$$Q = (0{,}1)\,(0{,}25)^2 = 6{,}25 \times 10^{-3}$$

Como el valor de K_{ps} para el $PbCl_2$ es $1{,}6 \times 10^{-5,}$ significa que Q es mayor que K_{ps} y, por tanto se produce la precipitación de $PbCl_2$ al reaccionar los iones Pb^{2+} y Cl^-.



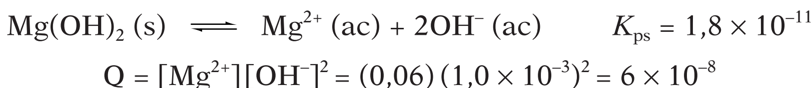
$$PbCl_2\ (s) \longleftarrow Pb^{2+}\ (ac) + 2\ Cl^-\ (ac)$$

La precipitación termina cuando el producto iónico es igual a la constante K_{ps}, considerándose que la precipitación del soluto es completa cuando la cantidad que hay en disolución de los iones es muy pequeña (menos del 0,1%).

Por ejemplo, para la obtención de magnesio a partir del agua de mar se necesita realizar en primer lugar una reacción de precipitación, don-

de precipiten los iones Mg^{2+} como hidróxido de magnesio $Mg(OH)_2$ (s). Si la concentración de $[Mg^{2+}]$ en el agua de mar es aproximadamente 0,06 M y la de $[OH^-]$ se mantiene en $1{,}0 \times 10^{-3}$ M, se verá cómo se calcula si tiene lugar la precipitación, cuál será la concentración de $[Mg^{2+}]$ en la disolución, cuándo termina la precipitación y por último si la precipitación de $Mg(OH)_2$ (s) es completa.

Para ver si se produce la precipitación de $Mg(OH)_2$ (s) se compara el valor de la constante $K_{ps} = 1{,}8 \times 10^{-11}$ con el del producto iónico Q.



$$Mg(OH)_2\,(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}\,(ac) + 2OH^-\,(ac) \qquad K_{ps} = 1{,}8 \times 10^{-11}$$

$$Q = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = (0{,}06)\,(1{,}0 \times 10^{-3})^2 = 6 \times 10^{-8}$$

El $Mg(OH)_2$ precipitará hasta que el valor del producto iónico se iguale al de la constante K_{ps}. Para calcular la concentración de $[Mg^{2+}]$ que queda en la disolución en ese momento:

$$K_{ps} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = [Mg^{2+}]\,(1{,}0 \times 10^{-3})^2 = 1{,}8 \times 10^{-11}$$

$$[Mg^{2+}]_{disuelto} = \frac{1{,}8 \times 10^{-11}}{(1{,}0 \times 10^{-3})^2} = 1{,}8 \times 10^{-5}\ M$$

Para determinar si la precipitación es completa, calculamos el porcentaje de iones que quedan en disolución después de la precipitación, a partir de la concentración de iones Mg^{2+} inicial y la concentración de iones Mg^{2+} disueltos. La precipitación se considera completa cuando se produce el precipitado del 99,9% o más, del ion correspondiente.

$$\%\ Mg^{2+} = \frac{[Mg^{2+}]_{disuelto}}{[Mg^{2+}]_{inicial}} \times 100\,\% = \frac{1{,}8 \times 10^{-5}}{0{,}06} \times 100\,\% = 0{,}03$$

Como el porcentaje de iones Mg^{2+} que queda en disolución es menor del 0,1%, se puede decir que la precipitación ha sido completa.

Mediante las reacciones de precipitación es posible transformar algunos contaminantes del agua en sólidos insolubles, lo cual permite su posterior eliminación de la disolución mediante otros procesos, como la filtración.

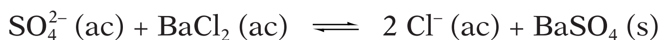
Los compuestos químicos más utilizados en reacciones de precipitación para eliminar contaminantes, son la cal, CaO, el hidróxido de sodio, NaOH, y los sulfuros de hierro y sodio. Se usan principalmente para la eliminación de metales pesados tóxicos como el arsénico, cadmio, cro-

mo, cobre, plomo, mercurio, níquel y cinc, de residuos acuosos (Tabla 5.3). También es posible gracias a la reacciones de precipitación eliminar sustancias procedentes de disolventes orgánicos residuales.

TABLA 5.3. Reacciones de precipitación para la eliminación de metales en medio acuosos

Metal	Reacción
Arsénico	Precipitación con sulfuro.
Bario	Precipitación con sulfato.
Cadmio	Precipitación con hidróxido a pH 10-11. Precipitación con sulfuro.
Cobre	Precipitación con hidróxido. Precipitación con sulfuro.
Mercurio	Precipitación con sulfuro.
Níquel	Precipitación con hidróxido a pH 10.
Selenio	Precipitación con sulfuro.
Cinc	Precipitación con hidróxido a pH 11.

Otra de las aplicaciones de las reacciones de precipitación es la determinación cuantitativa de las concentraciones de iones en disolución acuosa. Por ejemplo, un alto contenido de sulfatos en las aguas puede indicar una contaminación con aguas residuales industriales y, aunque no representa un problema para la potabilidad del agua, si puede causar problemas gastrointestinales, ya que los sulfatos de sodio y magnesio tienen una acción laxante. Para determinar la cantidad de sulfatos en el agua, se adiciona cloruro de bario, $BaCl_2$ en medio ácido que reacciona y produce la formación de un precipitado de sulfato de bario.



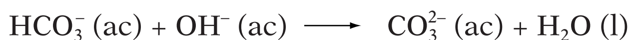
$$SO_4^{2-}\ (ac) + BaCl_2\ (ac) \rightleftharpoons 2\ Cl^-\ (ac) + BaSO_4\ (s)$$

Este precipitado se filtra, se calcina y su peso nos permite calcular la proporción de sulfatos existentes en el agua.

Las reacciones de precipitación se utilizan también en el ablandamiento de la aguas, donde se eliminan por precipitación o por intercambio iónico con resinas del tipo zeolita (aluminosilicatos de sodio naturales), las sales de calcio y magnesio, responsables de la **dureza temporal** del

agua. La dureza temporal del agua se debe al ion bicarbonato, HCO_3^-, que se transforma en CO_3^{2-}, CO_2 y H_2O, cuando se calienta el agua. El ion CO_3^{2-} reacciona con los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} formando las correspondientes sales. Si estas sales no son eliminadas, tienden a precipitar como $CaCO_3$, $MgCO_3$ y óxidos en las superficies de las tuberías y calderas produciendo incrustaciones.

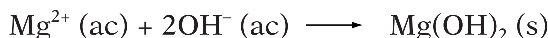
El agua con dureza temporal se trata con hidróxido de calcio, $Ca(OH)_2$, para transformar las sales solubles en compuestos insolubles, que son eliminados por filtración. El ion HCO_3^- reacciona con los iones hidróxido, OH^- formando el ion carbonato y agua. Los iones Ca^{2+} precipitan como carbonato de calcio, $CaCO_3$, mientras que los iones Mg^{2+} lo hacen como hidróxido de magnesio, $Mg(OH)_2$.



$$HCO_3^- \text{ (ac)} + OH^- \text{ (ac)} \longrightarrow CO_3^{2-} \text{ (ac)} + H_2O \text{ (l)}$$



$$Ca^{2+} \text{ (ac)} + CO_3^{2-} \text{ (ac)} \longrightarrow CaCO_3 \text{ (s)}$$



$$Mg^{2+} \text{ (ac)} + 2OH^- \text{ (ac)} \longrightarrow Mg(OH)_2 \text{ (s)}$$

El ablandamiento con cal sólo elimina la dureza temporal (bicarbonatos), pero no la **dureza permanente** producida por los iones sulfatos, cloruros y nitratos, para ello es necesario añadir carbonato de sodio, Na_2CO_3.

Las reacciones de precipitación sirven en las plantas de tratamiento de aguas residuales para eliminar los fosfatos, compuestos responsables de la eutrofización. La **eutrofización** es un problema medioambiental provocado por el enriquecimiento de nutrientes de las aguas, que produce un crecimiento desmesurado de las plantas y sobre todo de las algas, que terminan agotando el oxígeno del agua. Los fertilizantes empleados en la agricultura están formados principalmente por nitratos y fosfatos, ya que el nitrógeno y el fósforo son nutrientes fundamentales para las plantas. Sin embargo, la utilización de estos fosfatos y nitratos como fertilizantes de forma habitual, junto con los vertidos urbanos, que llevan detergentes formados por fosfatos y desechos orgánicos, ha provocado graves problemas de contaminación en lagos, embalses, arroyos, etc.

El fósforo en disolución acuosa se encuentra en forma de ortofosfato, polifosfato y fosfato orgánico. Generalmente, en las aguas residuales el ortofosfato es la forma predominante, con un porcentaje del 85%, mientras que los polifosfatos y fósforo orgánico, alcanzan valores del 15%. En los tratamientos de las aguas residuales, los ortofosfatos se pueden precipitar mediante sulfato de aluminio, hidróxido de calcio o cloruro de hierro (III), dando como productos fosfato de aluminio, fosfato de calcio o

fosfato de hierro (III), respectivamente. Actualmente, en las plantas de tratamiento de las aguas residuales es posible la eliminación de fosfatos hasta en un 98%.

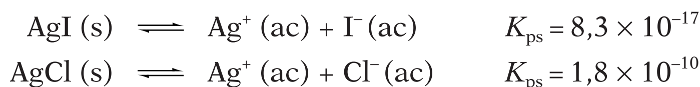
5.6. PRECIPITACIÓN FRACCIONADA

En muchas ocasiones se requiere la eliminación mediante precipitación de algún ion de la disolución, pero dejando disueltos el resto de iones. La **precipitación fraccionada** también denominada **precipitación selectiva**, es un método de separación de dos o más iones de una disolución, que precipitan con un reactivo común, mediante el cual se consigue precipitar primero uno de los iones mientras que el otro permanece en disolución.

Para una separación buena de los iones mediante este procedimiento, es necesario que exista diferencia entre las solubilidades de los compuestos a separar. Normalmente esto se determina comparando los valores de K_{ps}. La diferencia entre estos valores debe de ser significativa para poder realizar la precipitación selectiva.

Por ejemplo, si se tiene una disolución con iones Cl^- y I^-, donde la concentración de cada uno de los iones es de 0,025 M, y se añade lentamente nitrato de plata a la disolución, ¿cuál es la concentración molar de iones Ag^+ necesaria para la precipitación del AgI y del AgCl?, ¿cuál de los dos precipitados, AgI o AgCl, se formará primero? Los valores de K_{ps} son para el AgI de $8{,}3 \times 10^{-17}$ y para el AgCl de $1{,}8 \times 10^{-10}$.

Las ecuaciones de equilibrio de solubilidad para el AgI y el AgCl son:



$$\text{AgI (s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ \text{(ac)} + \text{I}^- \text{(ac)} \qquad K_{ps} = 8{,}3 \times 10^{-17}$$

$$\text{AgCl (s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ \text{(ac)} + \text{Cl}^- \text{(ac)} \qquad K_{ps} = 1{,}8 \times 10^{-10}$$

A partir de la expresión de la K_{ps} calculamos los valores de $[Ag^+]$ necesarios para empezar la precipitación. Como se ha visto anteriormente, la precipitación se produce cuando $Q > K_{ps}$.

- Precipitado de AgI (s):

$$K_{ps} = [Ag^+][I^-]$$

$$8{,}3 \times 10^{-17} = [Ag^+]\,(0{,}025)$$

$$[Ag^+] = \frac{8{,}3 \times 10^{-17}}{0{,}025} = 3{,}3 \times 10^{-15}\ \text{M}$$

Se requiere que la concentración de iones Ag^+ sea mayor que $3{,}3 \times 10^{-15}$ M, para iniciarse la precipitación de AgI.

- Precipitado de AgCl (s):

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]$$
$$1{,}8 \times 10^{-10} = [Ag^+]\,(0{,}025)$$

$$[Ag^+] = \frac{1{,}8 \times 10^{-10}}{0{,}025} = 7{,}2 \times 10^{-9}\ \text{M}$$

Es necesaria una concentración de iones Ag^+ superior a $7{,}2 \times 10^{-9}$ M para empezar la precipitación de AgCl.

Como la $[Ag^+]$ que se necesita para empezar la precipitación del AgI (s) es menor que la necesaria para que se inicie la formación del precipitado de AgCl (s), se deduce que primero se formará el precipitado de AgI.

Además es posible controlar la precipitación, de forma que si sólo se desea que precipiten los iones I^-, se debe conseguir que el valor de $[Ag^+]$ sea mayor de $3{,}3 \times 10^{-15}$ M y menor de $7{,}2 \times 10^{-9}$ M.

Para determinar si es posible la separación completa de los iones I^- y Cl^- por precipitación fraccionada, se debe calcular en primer lugar cual es la concentración de I^- que queda en la disolución, cuando empieza a precipitar el AgCl (s). Para ello, se escribe la ecuación del producto de solubilidad para el AgI (s),

$$K_{ps} = [Ag^+][I^-] = 8{,}3 \times 10^{-17}$$

y se sustituye la $[Ag^+]$ por el valor de $7{,}2 \times 10^{-9}$ M, que es la concentración de iones Ag^+ en disolución cuando empieza a precipitar el AgCl.

$$[I^-]\,(7{,}2 \times 10^{-9}) = 8{,}3 \times 10^{-17}$$

$$[I^-] = \frac{8{,}3 \times 10^{-17}}{7{,}2 \times 10^{-9}} = 1{,}2 \times 10^{-8}\ \text{M}$$

Esto significa que cuando empiece a precipitar el AgCl, la $[I^-]$ ha disminuido desde 0,025 M a $1{,}2 \times 10^{-8}$ M. A partir de estos datos, se puede calcular el porcentaje de ion I^- que queda en disolución en el momento que el AgCl empieza a precipitar.

$$\% \, I^- = \frac{[I^-]_{disuelto}}{[I^-]_{inicial}} \times 100\% = \frac{1{,}2 \times 10^{-8}}{0{,}025} \times 100 = 0{,}000046\%$$

El valor obtenido indica que prácticamente el 100% de iones I^- han precipitado antes de que empiece a precipitar el AgCl, puesto que (100 – 0,000046) ≈ 100%. En este caso se puede concluir que mediante el método empleado de precipitación fraccionada, sería posible la separación de una mezcla de iones I^- y Cl^- en una disolución.

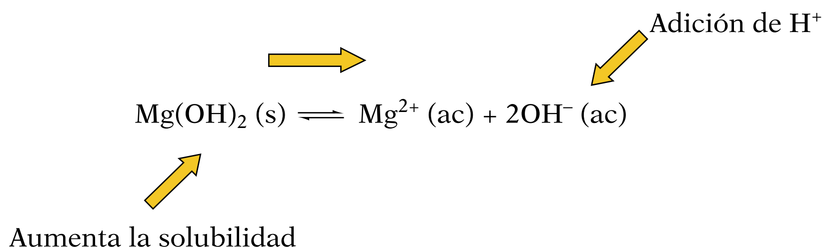
5.7. RELACIÓN ENTRE pH Y SOLUBILIDAD

La solubilidad de muchos compuestos se ve afectada por el pH de la disolución. En general, las bases insolubles tienden a disolverse en disoluciones ácidas, mientras que los ácidos insolubles se disuelven en disoluciones básicas. Por ejemplo, si se considera el hidróxido de magnesio, cuyo equilibrio de solubilidad es:

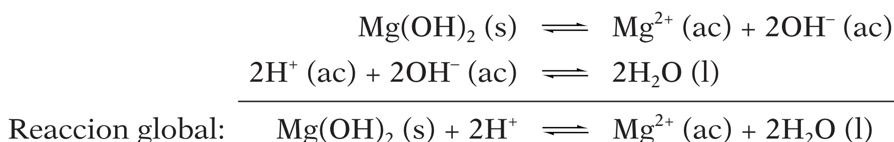


$$Mg(OH)_2 \, (s) \rightleftharpoons Mg^{2+} \, (ac) + 2OH^- \, (ac)$$

Si se añade iones H^+, disminuye el pH y estos iones reaccionaran con los iones OH^- para formar agua. Al disminuir la concentración de iones hidróxido, el equilibrio según el principio de Le Châtelier se desplaza hacia la derecha, disolviéndose más cantidad de $Mg(OH)_2$. Por tanto, el hidróxido de magnesio será más soluble en una disolución ácida que en agua pura.



Las ecuaciones que representan la disolución del hidróxido de magnesio y el efecto de la adición de iones H^+ se escriben a continuación:

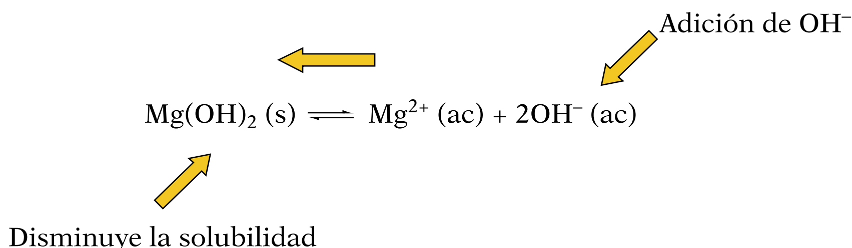


$$Mg(OH)_2 \, (s) \rightleftharpoons Mg^{2+} \, (ac) + 2OH^- \, (ac)$$

$$2H^+ \, (ac) + 2OH^- \, (ac) \rightleftharpoons 2H_2O \, (l)$$

Reaccion global: $Mg(OH)_2 \, (s) + 2H^+ \rightleftharpoons Mg^{2+} \, (ac) + 2H_2O \, (l)$

Por otro lado, si se añaden iones OH^-, aumenta el pH y el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, disminuyendo la solubilidad del $Mg(OH)_2$.



En cambio, cuando las sales están formadas por aniones que no se hidrolizan como el Cl^-, Br^- y el I^-, el pH no afecta a la solubilidad.

Si se calcula el pH en una disolución saturada de $Mg(OH)_2$ se puede ver el efecto cuantitativo del pH sobre la solubilidad del hidróxido de magnesio. La expresión y el valor de la constante K_{ps} es:

$$K_{ps} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 1{,}8 \times 10^{-11}$$

Si s es la solubilidad molar,

$$(s)\,(2s)^2 = 1{,}8 \times 10^{-11}$$
$$4s^3 = 1{,}8 \times 10^{-11}$$
$$s = 1{,}7 \times 10^{-4}\ M$$

A partir del valor de s podemos determinar la concentración de iones OH^- en el equilibrio y posteriormente el pH.

$$[OH^-] = 2 \times 1{,}7 \times 10^{-4}\ M = 3{,}4 \times 10^{-4}\ M$$
$$pOH = -\log [OH^-] = -\log 3{,}4 \times 10^{-4} = 3{,}5$$
$$pH = 14 - 3{,}5 = 10{,}5$$

Esto significa que si el pH es menor de 10,5, la solubilidad del $Mg(OH)_2$ debe aumentar, puesto que cuando hay una mayor concentración de $[H^+]$, la concentración de $[OH^-]$ debe ser menor, ya que el producto iónico del agua K_w, es una constante igual a $[H^+]\,[OH^-]$. Por tanto, al disminuir la concentración de $[OH^-]$, aumentará la concentración de iones $[Mg^{2+}]$ para mantener el equilibrio, lo que conlleva que se disuelve más $Mg(OH)_2$.

Cuando el pH sea mayor de 10,5, la concentración de $[OH^-]$ será mayor, disminuyendo la solubilidad del $Mg(OH)_2$.

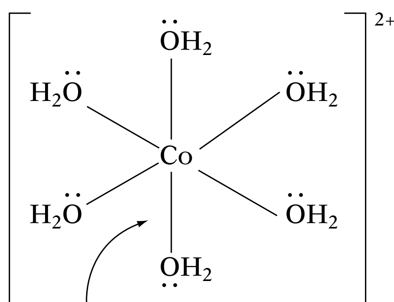
Estos cambios de solubilidad de los compuestos con el pH, se pueden usar para la separación de mezclas de iones metálicos.

Por ejemplo, la separación de iones metálicos se puede realizar mediante la precipitación del sulfuro metálico correspondiente, cuando se disuelve sulfuro de hidrógeno acuoso, H_2S (ácido sulfhídrico). Si la disolución es ácida los sulfuros más solubles, o sea, los que tienen los valores de K_{ps} mas altos, se disuelven y pueden separarse de los otros sulfuros metálicos más insolubles, que precipitan y se eliminan por filtración.

5.8. EQUILIBRIOS DE IONES COMPLEJOS

La solubilidad de los compuestos puede verse afectada por la formación de los denominados iones complejos. Un **ion complejo** es aquel que tiene una o varias moléculas o iones, llamados **ligandos,** unidos a un ion metálico central mediante enlaces covalentes coordinados. En el enlace covalente coordinado hay un átomo que aporta el par de electrones necesarios para formar el enlace. Este tipo de enlaces se produce entre los denominados **ácidos de Lewis** (sustancia capaz de aceptar un par de electrones) y las **bases de Lewis** (sustancia que cede un par de electrones).

Por ejemplo, el cloruro de cobalto (II) en disolución acuosa forma un ion complejo $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, debido a la unión del ion cobalto con seis moléculas de agua.



Enlace covalente coordinado

Los ligandos (bases de Lewis) deben tener átomos con uno o más pares de electrones solitarios para poder unirse con el ion metálico (ácido de Lewis), mediante un enlace covalente coordinado. El **número de coordinación** de un ion metálico es el número de enlaces que puede formar con los ligados en un complejo. Los más frecuentes son 2, 4 y 6. Los iones

complejos tienen una carga neta, que viene determinada por la carga del ion metálico y la del ligando. En el caso del complejo $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, como los ligandos son moléculas de agua y son neutras, la carga será +2 que corresponde al ion Co^{2+}. También existen complejos con carga negativa como por ejemplo el $[HgCl_4]^{2-}$, donde su carga es –2 por los cuatro iones Cl^- y el ion Hg^{2+}: $4 \times (-1) + (+2) = -2$. Los iones complejos en la fórmula química se escriben entre corchetes.

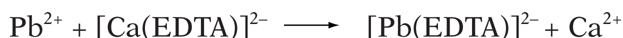
Los compuestos que contienen iones complejos combinados con iones de carga opuesta para dar lugar a compuestos neutros se llaman **compuestos de coordinación**.

Anión complejo	Catión complejo	Compuesto de coordinación
$[PbCl_3]^-$	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$[Ni(H_2O)_6]Cl_2$

Los ligandos se clasifican según el número de enlaces covalentes coordinados que pueden formar con el ion metálico en: **monodentados** (usan sólo un par de electrones para formar un único enlace) y, **polidentados** (ligandos que utilizan dos o más pares de electrones de átomos diferentes, para formar distintos enlaces). Entre los ligandos monodentados están las moléculas de H_2O, NH_3 y los iones cianuro, cloruro, etc (ver Tabla 5.4). Dentro de los ligandos polidentados (ver Tabla 5.4) tenemos la etilendiamina, que es un ligando bidentado ya que utiliza dos pares de electrones, uno de cada uno de los átomos de nitrógeno, para unirse al ion metálico central.

Los ligandos polidentados al unirse al ion metálico pueden forman anillos de cinco o seis miembros, obteniéndose un complejo que se llama **quelato**. El **agente quelante** es el ligando polidentado y, el proceso mediante el cual se forma el quelato recibe el nombre de **quelación**.

El ligando hexadentado, ion etilendiaminotetraacetato ($EDTA^{4-}$) (ver Tabla 5.4), es uno de los mejores agentes quelantes debido a sus seis átomos (dos de nitrógeno y cuatro de oxígeno), con pares de electrones solitarios capaces de unirse a iones metálicos. Por ejemplo, se utiliza para tratar casos de envenenamiento con metales como el mercurio y el plomo, ya que al unirse con dichos metales ayuda al organismo a su eliminación.



$$Pb^{2+} + [Ca(EDTA)]^{2-} \longrightarrow [Pb(EDTA)]^{2-} + Ca^{2+}$$

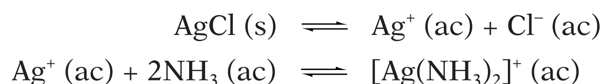
El $EDTA^{4-}$ también es usado para eliminar los depósitos de $CaCO_3$ y $MgCO_3$ de las aguas duras, responsables de las incrustaciones, donde actúa formando quelatos con los iones Ca^{2+} y Mg^{2+}. Los complejos formados son $[Ca(EDTA)]^{2-}$ y $[Mg(EDTA)]^{2-}$.

TABLA 5.4. Diversos ligandos monodentados, bidentados y hexadentados

Ligandos monodentados	
$H-\ddot{O}-H$ (:Ö: con H y H) Molécula agua	$:\ddot{Cl}:^-$ Ion cloruro
$H-\ddot{N}(H)-H$ Molécula amoniaco	$^-:C\equiv N:$ Ion cianuro
	$^-:\ddot{O}-H$ Ion hidróxido

LIGANDOS POLIDENTADOS	
Bidentados	**Hexadentado**
$H_2\ddot{N}-CH_2-CH_2-\ddot{N}H_2$ Etilendiamina (en)	$(^-:\ddot{O}-C(=O)-CH_2)_2\ddot{N}-CH_2-CH_2-\ddot{N}(CH_2-C(=O)-\ddot{O}:^-)_2$ Ion etilendiaminotetraacetato ($EDTA^{4-}$)
$^-:\ddot{O}(O=)C-C(=O)\ddot{O}:^-$ Ion oxalato (ox^{2-})	

Como se ha dicho anteriormente, la solubilidad de un compuesto varía cuando se produce la formación de un ion complejo. Por ejemplo, si tenemos una disolución saturada de cloruro de plata, con AgCl sin disolver y le añadimos una disolución de NH_3, se observa que el AgCl sólido se disuelve. Esto se debe a la formación del ion complejo $[Ag(NH_3)_2]^+$, por reacción entre los iones Ag^+ y el NH_3. Los equilibrios que tienen lugar son:



$$AgCl\ (s) \rightleftharpoons Ag^+\ (ac) + Cl^-\ (ac)$$

$$Ag^+\ (ac) + 2NH_3\ (ac) \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+\ (ac)$$

La formación del ion complejo $[Ag(NH_3)_2]^+$ aumenta la solubilidad del AgCl. Una forma de medir la tendencia de un ión metálico para formar iones complejos es mediante una constante de equilibrio. La **constante**

de formación, K_f, es la constante de equilibrio de la formación del ion complejo.

Para la reacción de formación del ion complejo $[Ag(NH_3)_2]^+$, la expresión de la constante de formación es:

$$K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+}{[Ag^+][NH_3]^2} = 1,6 \times 10^7$$

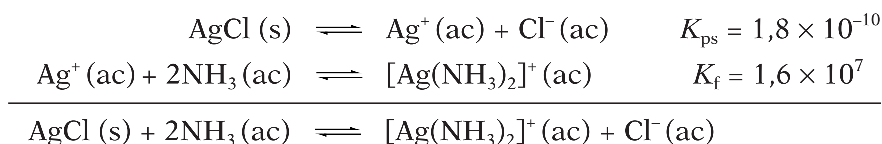
A partir del dato de K_f, se deduce que cuanto mayor sea su valor el ion complejo será más estable. En la Tabla 5.5 se dan algunas constantes de formación para distintos iones complejos.

TABLA 5.5. Constantes de formación (K_f) de iones complejos en agua a 25 °C

Ion complejo	Reacción de equilibrio	K_f
$[Ag(NH_3)_2]^+$	$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$	$1,6 \times 10^7$
$[Ag(CN)_2]^-$	$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-$	$5,6 \times 10^{18}$
$[Ag(EDTA)]^{3-}$	$Ag^+ + EDTA^{4-} \rightleftharpoons [Ag(EDTA)]^{3-}$	$2,1 \times 10^7$
$[Ag(en)_2]^+$	$Ag^+ + 2\ en \rightleftharpoons [Ag(en)_2]^+$	$5,0 \times 10^7$
$[Cd(CN)_4]^{2-}$	$Cd^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons [Cd(CN)_4]^{2-}$	$7,1 \times 10^{16}$
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	$Co^{3+} + 6NH_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{3+}$	$4,5 \times 10^{33}$
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$Cu^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}$	$1,1 \times 10^{13}$
$[Cu(CN)_4]^{2-}$	$Cu^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons [Cu(CN)_4]^{2-}$	$1,0 \times 10^{25}$
$[Cu(ox)_2]^{2-}$	$Cu^{2+} + 2ox^{2-} \rightleftharpoons [Cu(ox)_2]^{2-}$	$3,0 \times 10^8$
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$Fe^{2+} + 6CN^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$	$1,0 \times 10^{37}$
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$Fe^{3+} + 6CN^- \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{3-}$	$1,0 \times 10^{42}$
$[HgCl_4]^{2-}$	$Hg^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons [HgCl_4]^{2-}$	$1,2 \times 10^{15}$
$[Hg(CN)_4]^{2-}$	$Hg^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons [Hg(CN)_4]^{2-}$	$3,0 \times 10^{41}$
$[Hg(EDTA)]^{2-}$	$Hg^{2+} + EDTA^{4-} \rightleftharpoons [Hg(EDTA)]^{2-}$	$6,3 \times 10^{21}$
$[PbCl_3]^-$	$Pb^{2+} + 3Cl^- \rightleftharpoons [PbCl_3]^-$	$2,4 \times 10^1$
$[Pb(EDTA)]^{2-}$	$Pb^{2+} + EDTA^{4-} \rightleftharpoons [Pb(EDTA)]^{2-}$	$2,0 \times 10^{18}$
$[Zn(CN)_4]^{2-}$	$Zn^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons [Zn(CN)_4]^{2-}$	$1,0 \times 10^{18}$
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$Zn^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Zn(NH_3)_4]^{2+}$	$4,1 \times 10^8$
$[Zn(OH)_4]^{2-}$	$Zn^{2+} + 4OH^- \rightleftharpoons [Zn(OH)_4]^{2-}$	$4,6 \times 10^{17}$

Normalmente, la formación de un ion complejo aumenta la solubilidad del compuesto. En el caso del AgCl, cuya solubilidad molar en agua pura es de $1{,}3 \times 10^{-5}$, se puede determinar su solubilidad molar en una disolución acuosa de NH_3 1,0 M, para comprobar que aumenta por la formación del $[Ag(NH_3)_2]^+$

Las reacciones en el equilibrio son:



$$AgCl\,(s) \rightleftharpoons Ag^+\,(ac) + Cl^-\,(ac) \qquad K_{ps} = 1{,}8 \times 10^{-10}$$

$$Ag^+\,(ac) + 2NH_3\,(ac) \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+\,(ac) \qquad K_f = 1{,}6 \times 10^{7}$$

$$AgCl\,(s) + 2NH_3\,(ac) \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+\,(ac) + Cl^-\,(ac)$$

La constante de equilibrio K para la reacción global obtenida, es el producto de las constantes K_{ps} y K_f.

$$K = K_{ps} \times K_f$$

Como las expresiones de K_{ps} y K_f son:

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] \qquad y \qquad K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+}{[Ag^+][NH_3]^2}$$

$$K = [Ag^+][Cl^-]\frac{[Ag(NH_3)_2]^+}{[Ag^+][NH_3]^2} = (1{,}8 \times 10^{-10})(1{,}6 \times 10^{7}) = 2{,}9 \times 10^{-3}$$

Los cambios producidos en las concentraciones por la formación del ion complejo, teniendo en cuenta que s es la solubilidad molar (mol/L) del AgCl, son los siguientes:

	$AgCl\,(s) + 2NH_3\,(ac)$	$\rightleftharpoons$ $[Ag(NH_3)_2]^+\,(ac)$	$+\ Cl^-\,(ac)$
Inicial (M):	1,0	0	0
Cambio (M):	–2s	+s	+s
Equilibrio (M):	(1,0 – 2s)	s	s

$$K = \frac{[Cl^-][Ag(NH_3)_2]^+}{[NH_3]^2} = \frac{(s)(s)}{(1{,}0 - 2s)^2} = 2{,}9 \times 10^{-3}$$

$$\frac{(s)^2}{(1{,}0 - 2s)^2} = 2{,}9 \times 10^{-3}$$

Si hacemos la raíz cuadrada en ambos miembros, se obtiene que:

$$\frac{s}{1{,}0 - 2s} = \sqrt{2{,}9 \times 10^{-3}} = 0{,}05$$

$$s = 0{,}05 - 0{,}10\ s$$

$$1{,}10\ s = 0{,}05$$

$$s = 4{,}5 \times 10^{-2}\ M$$

La solubilidad molar del AgCl (s) aumenta a $4{,}5 \times 10^{-2}$ M, cuando está en una disolución con NH_3 1,0 M.

Existen una serie de hidróxidos metálicos, como el $Al(OH)_3$, $Pb(OH)_2$, $Cr(OH)_3$, $Cd(OH)_2$ y $Zn(OH)_2$, denominados hidróxidos anfóteros que pueden reaccionar con ácidos y bases, de manera que aumenta su solubilidad debido a la formación de iones complejos. Por ejemplo, en la reacción del hidróxido de aluminio en medio básico se forma el ion complejo tetrahidrooxoaluminato.



$$Al(OH)_3\ (s) + OH^-\ (ac) \rightleftharpoons [Al(OH)_4]^-\ (ac)$$



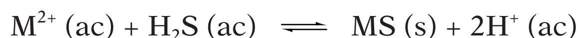
$$Al(OH)_3\ (s) + 3H_3O^+\ (ac) \rightleftharpoons [Al(H_2O)_6]^{3+}\ (ac)$$

5.9. APLICACIONES EN ANÁLISIS CUALITATIVO

El análisis cualitativo nos permite determinar los tipos de iones que se encuentran en una disolución acuosa, aunque no su cantidad. Los cationes que se analizan en disolución se dividen en cinco grupos, según la solubilidad de los compuestos que forman. Para la separación e identificación de estos cationes se realiza la adición de reactivos que van provocando la precipitación del catión correspondiente. En la Figura 5.2 se muestra el esquema a seguir para la separación de los iones metálicos.

Cationes del grupo 1. Cuando se adiciona HCl diluido los primeros cationes que precipitan son los de Ag^+, Hg_2^{2+} y Pb^{2+}, en forma de cloruros insolubles. El resto de los cationes forman cloruros solubles que se mantienen en disolución.

Cationes del grupo 2. El precipitado del grupo de los cloruros se elimina por filtración y a continuación, la disolución se hace reaccionar con sulfuro de hidrógeno H_2S, en medio ácido. La ecuación que representa la formación del sulfuro metálico es:



$$M^{2+}\ (ac) + H_2S\ (ac) \rightleftharpoons MS\ (s) + 2H^+\ (ac)$$

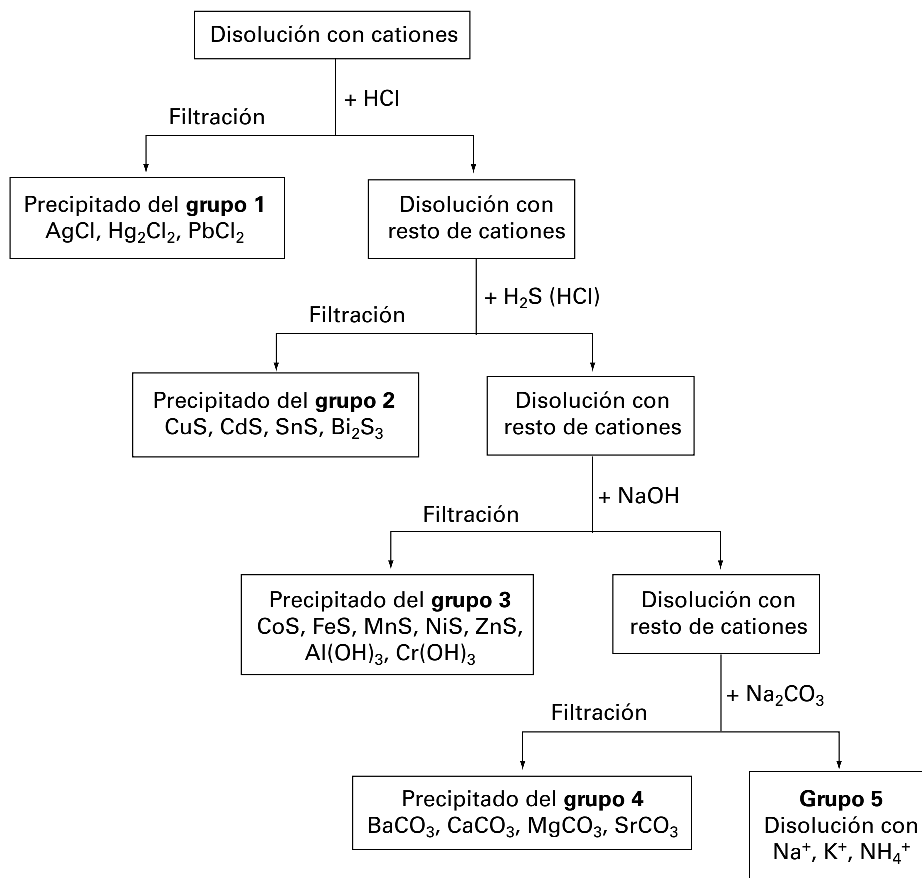


FIGURA 5.2. Esquema de separación de cationes en análisis cualitativo.

Como se añade ácido el equilibrio se desplaza hacia la izquierda y, solamente precipitan los sulfuros metálicos menos solubles, o sea, aquellos que tienen las K_{ps} más pequeñas. Como son el CuS ($K_{ps} = 6{,}0 \times 10^{-37}$), CdS ($K_{ps} = 8{,}0 \times 10^{-28}$), SnS ($K_{ps} = 6{,}0 \times 10^{-26}$) y Bi_2S_3 ($K_{ps} = 1{,}6 \times 10^{-72}$).

Cationes del grupo 3. Los sulfuros precipitados se eliminan por filtración y se añade hidróxido de sodio, NaOH, que provoca que el equilibrio de la reacción se desplace, precipitando los sulfuros más solubles como el CoS ($K_{ps} = 4{,}0 \times 10^{-21}$), FeS ($K_{ps} = 6{,}0 \times 10^{-19}$), MnS ($K_{ps} = 3{,}0 \times 10^{-14}$), NiS ($K_{ps} = 1{,}4 \times 10^{-24}$) y ZnS ($K_{ps} = 3{,}0 \times 10^{-23}$). Además los cationes Al^{3+} y Cr^{3+} precipitan como hidróxidos de $Al(OH)_3$ y $Cr(OH)_3$, respectivamente, al ser menos solubles que los sulfuros.

Cationes del grupo 4. Cuando se han eliminado mediante filtración los cationes del grupo 3, se añade a la disolución carbonato de sodio, Na_2CO_3, que produce la precipitación de los cationes Ba^{2+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} y Sr^{2+}, en forma de $BaCO_3$, $CaCO_3$, $MgCO_3$, y $SrCO_3$.

Cationes del grupo 5. Una vez eliminados los cationes del grupo 4 por filtración, en la disolución quedan los cationes Na^+, K^+ y NH_4^+, cuyas sales son solubles en agua.

Ejercicios de autocomprobación

1. Calcular el producto de solubilidad del sulfato de plomo, $PbSO_4$, si su solubilidad en disolución a 25 ºC es de 0,038 gramos por litro.

2. En el tratamiento primario de las aguas residuales se les adiciona sulfato de aluminio, $Al_2(SO_4)_3$ e hidróxido de calcio, $Ca(OH)_2$, para formar un precipitado de hidróxido de aluminio, que se sedimenta junto con las partículas sólidas en suspensión del agua. Se adiciona $Ca(OH)_2$ al agua de forma que la concentración de OH aumenta hasta 0,025 M. Calcular la concentración de iones Al^{3+} que quedaría en el agua, después de precipitar como $Al(OH)_3$.

$$K_{ps}\ Al(OH)_3 = 1,3 \times 10^{-33}$$

3. Si a una disolución de 200 mL de $BaCl_2$ 0,02 M se le añade una disolución de 600 mL de Na_2SO_4 0,08 M, ¿se formará un precipitado de sulfato de bario?

$$K_{ps}(\ BaSO_4) = 1,1 \times 10^{-10}$$

4. Calcular la concentración de ion amonio, NH_4^+, necesaria para que en una disolución de cloruro de hierro (II) 0,02 M y NH_3 0,001 M, no se produzca la precipitación del hidróxido de hierro (II).

$$K_{ps}\ Fe(OH)_2 = 8,0 \times 10^{-16}$$
$$K_b = 1,8 \times 10^{-5}$$

5. Los iones metálicos pueden separarse por precipitación en forma de sulfuros metálicos. Si tenemos una disolución acuosa donde la concentración de iones Mn^{2+} es 0,02 M y la de iones Cu^{2+} es 0,02 M, ¿es posible separarlos por precipitación de los correspondientes sulfuros si se satura la disolución en H_2S (0,1 M en H_2S) y se mantiene una concentración de $[H^+] = 0,3$ M? Los valores de K_{a1} y K_{a2} para el H_2S son: $K_{a1} = 9,1 \times 10^{-8}$ y $K_{a2} = 1,2 \times 10^{-13}$.

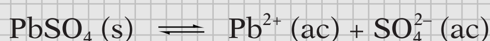
$$K_{ps}(MnS) = 3,0 \times 10^{-14}$$
$$K_{ps}(CuS) = 6,0 \times 10^{-37}$$

Soluciones a los ejercicios de autocomprobación

1. A partir de los datos de la solubilidad en g/L calculamos la solubilidad molar (mol/L), teniendo en cuenta que la masa molar del $PbSO_4$ es de 303 g/mol.

$$s = \frac{0{,}038 \text{ g/L}}{303 \text{ g/mol}} = 1{,}25 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

El equilibrio de solubilidad se puede escribir como:



$$PbSO_4\,(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}\,(ac) + SO_4^{2-}\,(ac)$$

De la estequiometría de la ecuación se deduce que al disolverse el $PbSO_4$, cada mol produce 1 mol de Pb^{2+} y 1 mol de SO_4^{2-}. Por tanto, las concentraciones son:

$$[Pb^{2+}] = 1{,}25 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$
$$[SO_4^{2-}] = 1{,}25 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

La expresión del producto de solubilidad es:

$$K_{ps} = [Pb^{2+}][SO_4^{2-}]$$

Si sustituimos los valores de las concentraciones en la expresión de K_{ps}, queda:

$$K_{ps} = (1{,}25 \times 10^{-4} \text{ mol/L})(1{,}25 \times 10^{-4} \text{ mol/L}) = 1{,}6 \times 10^{-8}$$

2. La expresión del equilibrio del $Al(OH)_3$ es:



$$Al(OH)_3\,(s) \rightleftharpoons Al^{3+}\,(ac) + 3OH^{-}\,(ac)$$

	Al^{3+}	OH^{-}
Inicial (M):	0	0,025
Cambio (M):	+s	+3 s
Equilibrio (M):	s	(0,025 + 3 s)

Como $K_{ps} = [Al^{3+}][OH^{-}]^3 = 1{,}3 \times 10^{-33}$

$$(s)\,(0{,}025 + 3\,s)^3 = 1{,}3 \times 10^{-33}$$

Para simplificar, podemos hacer la aproximación de:

$$(0{,}025 + 3\ s) \approx 0{,}025$$

ya que como el valor de K_{ps} para el $Al(OH)_3$ es muy pequeño ($1{,}3 \times 10^{-33}$) y la concentración de iones OH^- por la disolución del hidróxido de aluminio es despreciable frente a la concentración debida al hidróxido de calcio (0,025).

$$(s)\ (0{,}025)^3 = 1{,}3 \times 10^{-33}$$

$$s = \frac{1{,}3 \times 10^{-33}}{(0{,}025)^3} = 8{,}32 \times 10^{-29}$$

La concentración de iones Al^{3+} que queda en disolución es:

$$[Al^{3+}] = 8{,}32 \times 10^{-29}\ M$$

Este valor nos indica por un lado que la simplificación es adecuada, puesto que $8{,}32 \times 10^{-29}$ es mucho más pequeño que 0,025.

Y por otro lado se deduce, que prácticamente todo el aluminio añadido ha precipitado como $Al(OH)_3$.

3. La reacción se produce entre los iones Ba^{2+} y SO_4^{2-}, mientras que los iones Cl^- y Na^+ son iones «espectadores» que no intervienen en la reacción y no se ponen en la ecuación. Para que se forme el precipitado de $BaSO_4$ se debe cumplir que $Q > K_{ps}$.

El equilibrio de solubilidad del $BaSO_4$ es:



$$BaSO_4\,(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}\,(ac) + SO_4^{2-}\,(ac)$$

El valor de Q se calcula determinando las concentraciones iniciales de los iones Ba^{2+} y SO_4^{2-}. Para ello calculamos primero los moles de Ba^{2+} y SO_4^{2-}:

$$0{,}02\ M = \frac{\text{moles } Ba^{2+}}{200 \times 10^{-3}\ L}$$

$$\text{moles de } Ba^{2+} = 4 \times 10^{-3}$$

$$0,08\ \text{M} = \frac{\text{moles } SO_4^{2-}}{600 \times 10^{-3}\ \text{L}}$$

$$\text{moles de } SO_4^{2-} = 4,8 \times 10^{-2}$$

como al mezclar las dos disoluciones, el volumen final es

$$V = 200\ \text{mL} + 600\ \text{mL} = 800\ \text{mL}$$

las concentraciones iniciales de los iones quedan

$$[Ba^{2+}]_{\text{inicial}} = \frac{4 \times 10^{-3}\ \text{moles}}{800 \times 10^{-3}\ \text{L}} = 5 \times 10^{-3}\ \text{M}$$

$$[SO_4^{2-}]_{\text{inicial}} = \frac{4,8 \times 10^{-2}\ \text{moles}}{800 \times 10^{-3}\ \text{L}} = 0,06\ \text{M}$$

$$Q = [Ba^{2+}]_{\text{inicial}}[SO_4^{2-}]_{\text{inicial}} = (5 \times 10^{-3}) \times (0,06) = 3 \times 10^{-4}$$

Como el valor Q es mayor que el de la K_{ps} ($1,1 \times 10^{-10}$), se formará precipitado de $BaSO_4$, al estar la disolución sobresaturada.

4. En la disolución, la concentración de iones Fe^{2+} procede de la disociación completa del $FeCl_2$, que es un electrolito fuerte.



$$FeCl_2 \longrightarrow Fe^{2+} + 2Cl^-$$

Por tanto $[Fe^{2+}] = 0,02$ M.

Para que no precipite el $Fe(OH)_2$ es necesario que $Q < K_{ps}$. El equilibrio de solubilidad para el $Fe(OH)_2$ es



$$Fe(OH)_2\,(s) \rightleftharpoons Fe^{2+}\,(ac) + 2OH^-\,(ac)$$

A partir de la expresión de la constante K_{ps}, se calcula la concentración de iones OH^- en el equilibrio,

$$K_{ps} = [Fe^{2+}][OH^-]^2$$

$$K_{ps} = (0,02)\,[OH^-]^2 = 8,0 \times 10^{-16}$$

$$[OH^-]^2 = 4 \times 10^{-14}$$

$$[OH^-] = 2 \times 10^{-7}\ \text{M}$$

A continuación se calcula la concentración de $[NH_4^+]$ necesaria para que la concentración de $[OH^-] = 2 \times 10^{-7}$ M.



$$NH_3\ (ac) + H_2O\ (l) \rightleftharpoons NH_4^+\ (ac) + OH^-\ (ac)$$

Como

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

$$\frac{[NH_4^+](2 \times 10^{-7})}{0{,}001} = 1{,}8 \times 10^{-5}$$

$$[NH_4^+] = \frac{(1{,}8 \times 10^{-5})(0{,}001)}{(2 \times 10^{-7})} = 0{,}09\ \text{M}$$

Para que no se forme precipitado de $Fe(OH)_2$ la concentración de iones $[NH_4^+]$ debe ser 0,09 M o mayor, porque así la concentración de $[OH^-]$ nunca excederá de 2×10^{-7} M.

5. El sulfuro de hidrógeno, H_2S, se ioniza como un ácido diprótico débil, en disolución acuosa.



$$H_2S\ (ac) + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+\ (ac) + HS^-\ (ac)$$

$$K_{a1} = 9{,}1 \times 10^{-8}$$



$$HS^-\ (ac) + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+\ (ac) + S^{2-}\ (ac)$$

$$K_{a2} = 1{,}2 \times 10^{-13}$$

La concentración de $[S^{2-}]$ se calcula a partir de las constantes de ionización K_{a1} y K_{a2}.

$$K_{a1} \times K_{a1} = \frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]} \times \frac{[H_3O^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = \frac{[H_3O^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]}$$

$$\frac{[H_3O^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} = (9{,}1 \times 10^{-8}) \times (1{,}2 \times 10^{-13})$$

Como la concentración de $[H_3O^+]$ es 0,3 M y la de $[H_2S]$ es 0,1 M, se sustituye y queda:

$$\frac{(0,3)^2[S^{2-}]}{(0,1)} = (9,1\times10^{-8})\times(1,2\times10^{-13}) = 1,1\times10^{-20}$$

$$[S^{2-}] = \frac{(0,1)\times(1,1\times10^{-20})}{(0,3)^2} = 1,2\times10^{-20}$$

Se calcula el producto de las concentraciones de los iones para el MnS y CuS:

$$[Mn^{2+}]\times[S^{2-}] = (0,02)\times(1,2\times10^{-20}) = 2,4\times10^{-22}$$
$$[Cu^{2+}]\times[S^{2-}] = (0,02)\times(1,2\times10^{-20}) = 2,4\times10^{-22}$$

Se sabe que cuando el producto de los iones en una disolución es mayor que K_{ps}, el compuesto precipita. Por ello, comparamos los valores de las K_{ps} para el MnS y CuS con los del producto de los iones.

Como $2,4\times10^{-22}$ es menor que el producto de solubilidad del MnS ($3,0\times10^{-14}$), deducimos que el sulfuro de manganeso no precipitará.

Pero $2,4\times10^{-22}$ es mayor que el producto de solubilidad del CuS ($6,0\times10^{-37}$) y, por tanto, el sulfuro de cobre precipitará. La separación de ambos iones metálicos será posible en estas condiciones.

Tema 6

REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

Consuelo Escolástico León



Autobús urbano con pila de combustible (Madrid)

SUMARIO

OBJETIVOS

1. Identificar las reacciones de oxidación–reducción que se producen en diferentes procesos y que implican la transferencia de electrones.
2. Relacionar los conceptos de oxidante y reductor con la ganancia y pérdida de electrones.
3. Conocer las reglas para la determinación del número de oxidación de un átomo, y establecer la relación entre los conceptos de oxidante y reductor con la variación del número de oxidación de los átomos de los compuestos, en una reacción redox.
4. Ajustar las reacciones de oxidación-reducción por el método del ión-electrón, en medio ácido y básico.
5. Conocer el funcionamiento de las celdas galvánicas o pilas electroquímicas y calcular la fuerza electromotriz (fem) o voltaje de la pila, a partir de la tabla de los potenciales de reducción estándar de los electrodos.
6. Calcular la fuerza electromotriz de una pila en condiciones diferentes de las estándar, utilizando la ecuación de Nernst.
7. Conocer las diferentes aplicaciones prácticas de la electroquímica, así como sus repercusiones sobre el medio ambiente.
8. Determinar distintas variables como la intensidad de la corriente, masa que se deposita en un proceso electrolítico, etc, aplicando las leyes de Faraday.
9. Analizar el proceso de corrosión y los medios utilizados para controlar o evitar la degradación, que sufren los materiales debido a las reacciones de oxidación-reducción.

6.1. INTRODUCCIÓN

Las reacciones de oxidación-reducción, caracterizadas por la transferencia de electrones, son muy numerosas y de gran importancia tanto en el medio ambiente, como en productos orgánicos, inorgánicos y en procesos biológicos, donde proporcionan la energía que se necesita para el mantenimiento y desarrollo de la vida. A través de reacciones redox se puede obtener energía eléctrica de pilas, baterías, etc., que son utilizadas en innumerables aparatos de distinta naturaleza como automóviles, calculadoras, ordenadores, marcapasos, etc. También las reacciones redox están implicadas en los procesos de corrosión de metales, siendo imprescindible su conocimiento para la protección contra la corrosión.

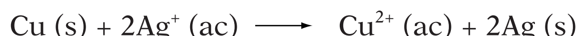
La **electroquímica** se encarga del estudio de las transformaciones recíprocas entre la energía química y la energía eléctrica. En el caso de las celdas galvánicas o pilas electroquímicas se verá que el flujo de electrones procedente de una reacción de oxidación-reducción se utiliza para obtener energía eléctrica. En cambio, en las celdas electrolíticas tiene lugar el proceso de **electrólisis**, donde la energía eléctrica es usada para producir reacciones químicas no espontáneas. Mediante la electrólisis se obtienen un gran número de productos como el sodio o el cloro, que se emplea para la desinfección de las aguas, etc.

6.2. CONCEPTOS DE OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN

Tradicionalmente la **oxidación** se definía como la combinación de una sustancia con el oxígeno, y la **reducción**, como la disminución de oxígeno en una sustancia. Sin embargo, este concepto se ha generalizado al observar que existían otros elementos diferentes del oxígeno que provocaban reacciones análogas.

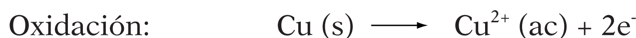
Actualmente se define la reacción de oxidación como aquella en la que ocurre una pérdida de electrones y la reacción de reducción en la que hay una ganancia de electrones. Obviamente con estas definiciones se deduce que no pueden existir procesos de oxidación o reducción aislados. Cuando una sustancia sufre oxidación y pierde electrones tiene que haber otra sustancia que gana esos electrones y se reduce. Por tanto, en estas reacciones se produce una transferencia de electrones de la especie que se oxida a la que se reduce, de ahí que nos encontremos con los términos generales de **reacciones de oxidación-reducción** o de forma abreviada, **reacciones redox**.

En muchas ocasiones para simplificar y comprender mejor una reacción redox se escriben separadas las dos semirreacciones de oxidación y reducción. Por ejemplo, si tenemos una lamina de cobre en una disolución con iones de plata, la reacción global que tienen lugar es:



$$Cu\ (s) + 2Ag^{+}\ (ac) \longrightarrow Cu^{2+}\ (ac) + 2Ag\ (s)$$

Y las semirreacciones de oxidación y reducción correspondientes serían:



Oxidación: $$Cu\ (s) \longrightarrow Cu^{2+}\ (ac) + 2e^{-}$$

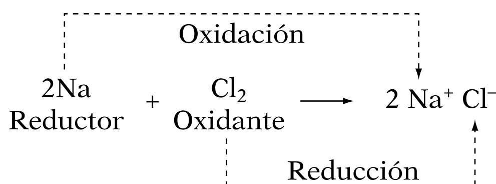


Reducción: $$Ag^{+}\ (ac) + 1e^{-} \longrightarrow Ag\ (s)$$

6.2.1. Oxidantes y reductores

En todas las reacciones redox intervienen un agente oxidante u **oxidante** y un agente reductor o simplemente **reductor**. El oxidante es la especie química que produce la oxidación de otra sustancia y en esa reacción gana electrones. De forma análoga, el agente reductor es el que reduce a otras sustancias y pierde electrones en la reacción. El oxidante por tanto al oxidar a otra sustancia se reduce y el reductor, a la inversa reduce a otra especie mientras se oxida.

Por ejemplo en la reacción del sodio con cloro, el sodio es el agente reductor que se oxida a ion Na^{+}, mientras que el cloro es el oxidante que se reduce a ion Cl^{-}.



Oxidantes	Reductores
• Oxidan y son reducibles. • El número de oxidación de algún elemento disminuye en la reacción redox. • Gana electrones.	• Reducen y son oxidables. • El número de oxidación de algún elemento aumenta en la reacción redox. • Pierde electrones.

Sin embargo hay que tener en cuenta que el poder oxidante y reductor es relativo, puesto que una misma sustancia puede actuar como oxidante o bien como reductor dependiendo del compuesto frente al que está reaccionando. Por ejemplo, el peróxido de hidrógeno, H_2O_2, que se emplea en la purificación de aguas, normalmente se comporta como oxidante. En cambio, puede ser reductor frente a oxidantes más potentes como el permanganato potásico, $KMnO_4$.

En la Tabla 6.1 se muestran algunos de los oxidantes y reductores más comunes. El oxígeno es, en medio acuoso, imprescindible para los organismos aeróbicos que lo utilizan en el proceso de la respiración. Pero cuando por diversas causas la concentración de oxígeno disminuye en el

TABLA 6.1. Ejemplos de algunos oxidantes y reductores

Oxidantes	Productos de reducción	Reductores	Productos de oxidación
Oxígeno (O_2)	Ion óxido (O^{2-})	Hidrógeno (H_2)	Ion hidrógeno (H^+)
Halógenos (F_2, Cl_2, Br_2, I_2)	Iones halogenuros (F^-,Cl^-, Br^-, I^-)	Metales (M)	Iones metálicos (M^{n+})
H_2O_2	H_2O	Carbono (C)	CO_2, CO
NO_3^-	NO_2, NO, N_2		
MnO_2	Mn^{2+}		
MnO_4^-	Mn^{2+}		
$Fe(OH)_3$	Fe^{2+}		
SO_4^{2-}	H_2S		
$Cr_2O_7^{2-}$	Cr^{3+}		

agua los organismos aeróbicos desaparecen y surgen las bacterias anaeróbicas, cuya vida es posible gracias a que son capaces de utilizar otros agentes menos oxidantes que el oxígeno como son los iones nitrato, NO_3^-, el dióxido de manganeso, MnO_2, hidróxido férrico, $Fe(OH)_3$, iones sulfato, SO_4^{2-}, e incluso podrían llegar a utilizar el dióxido de carbono CO_2 como oxidante en determinadas condiciones.

6.2.2. Número de oxidación

El **número de oxidación** o **estado de oxidación** de un átomo en un compuesto es la carga hipotética que se asigna arbitrariamente a dicho átomo, aplicando una serie de reglas establecidas. En los iones monoatómicos el número de oxidación y su carga coinciden, mientras que en el caso de los compuestos covalentes sirve para identificar la transferencia de electrones de un compuesto a otro en las reacciones de oxidación-reducción. De forma que una sustancia sufre oxidación cuando se produce un aumento en el número de oxidación (pérdida de electrones) de algún elemento, y la disminución en el número de oxidación (ganancia de electrones) implica la reducción.

Para la determinación del número de oxidación se utilizan las reglas siguientes:

1. **El número de oxidación de los átomos de un elemento sin combinar con otros elementos es cero**. En el caso de moléculas poliatómicas o gases diatómicos como S_8, O_2, Cl_2 el número de oxidación para los átomos de S, O y Cl es cero.

2. **El número de oxidación de un ion monoatómico es igual a su carga.** Por ejemplo, el número de oxidación del Cu^{2+} es +2 y el del S^{2-} es -2.

3. **El número de oxidación del hidrógeno en general es +1 en todos los compuestos,** excepto en los compuestos binarios que forma con los metales, como por ejemplo el hidruro de sodio, NaH, o hidruro de litio, LiH, donde el número de oxidación es –1.

4. **El número de oxidación del oxígeno es –2** en todos los compuestos, excepto en los peróxidos como el peróxido de hidrógeno, H_2O_2, que es –1.

5. **El flúor tiene un número de oxidación de –1 en todos los compuestos.**

6. **En los iones poliatómicos, la suma de los números de oxidación de todos los elementos debe ser igual a la carga del ion.** Por ejemplo, en el ión amonio, NH_4^+, el número de oxidación de nitrógeno sería –3. Para determinarlo debemos considerar que como la carga del ión es +1, la suma del número de oxidación del N más el número de oxidación del H será +1. Por la regla 3, sabemos que el número de oxidación del H es +1 y como hay cuatro átomos de H será 4 × (+1) = 4, por lo tanto el número de oxidación del nitrógeno será –3:

$$\text{Número de oxidación del N} = +1 - 4 \times (+1) = -3$$

7. **En una molécula neutra, la suma algebraica de los números de oxidación de todos los átomos debe ser cero.**

La determinación de los números de oxidación es importante puesto que nos permitirá conocer realmente si una reacción es una reacción redox o no, así como cual es la reacción de oxidación o bien la de reducción. Para que una reacción sea de oxidación-reducción tienen que cambiar los números de oxidación de los elementos que intervienen en la misma. Cuando el número de oxidación del elemento aumenta éste se oxida (reacción de oxidación), mientras que cuando disminuye el número de oxidación en un elemento este se reduce (reacción de reducción).

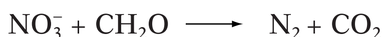
6.2.3. Ajuste de reacciones redox

Las ecuaciones químicas normalmente son ajustadas por tanteo para determinar los coeficientes de los reactivos y productos, de forma que exista el mismo número de átomos de cada elemento y de cargas eléctricas a ambos lados de la ecuación. Sin embargo, el ajuste de reacciones redox mediante tanteo puede ser complicado, por lo que se utilizan varios métodos que conllevan una serie de pasos que facilitan dicho ajuste. A continuación se describen las etapas a seguir en el ajuste de una ecuación redox mediante **el método del ión-electrón** o método de las semirreacciones, que es el más utilizado en reacciones redox en disolución:

- Identificación de las especies que se oxidan o reducen.
- Escribir las semirreacciones correspondientes a la oxidación y la reducción.
- Ajuste de los átomos en ambas semirreacciones
- Ajuste de las cargas en cada semireacción.
- Combinación de las semirreacciones ajustadas para obtener la reacción general neta de oxidación-reducción.

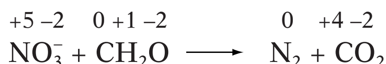
Reacciones en medio ácido

Como se ha dicho la disminución de la concentración de oxígeno en el agua provoca la desaparición de organismos aeróbicos y la aparición de bacterias anaeróbicas que son capaces de utilizar otros agentes oxidantes distintos del oxígeno. Por ejemplo, en suelos inundados o ríos muy contaminados donde la concentración de oxígeno en el agua es menor, las bacterias desnitrificantes utilizan como agente oxidante los iones nitrato que se reducen a nitrógeno, provocando la desnitrificación de los suelos agrícolas. El ajuste de esta reacción redox en medio ácido se analiza a continuación etapa por etapa:



$$NO_3^- + CH_2O \longrightarrow N_2 + CO_2$$

Etapa 1. Se identifican las especies que se oxidan o reducen por determinación de los átomos que modifican su número de oxidación. Para ello se calcula el número de oxidación de los átomos aplicando las reglas descritas previamente (sección 6.2.2).



$$\overset{+5\,-2}{NO_3^-} + \overset{0\,+1\,-2}{CH_2O} \longrightarrow \overset{0}{N_2} + \overset{+4\,-2}{CO_2}$$

El número de oxidación del átomo de nitrógeno disminuye de +5 en NO_3^- a 0 en N_2, por tanto, ésta será la semirreacción de reducción. El carbono en el compuesto CH_2O tiene número de oxidación 0 y en el CO_2 aumenta a +4, siendo ésta la reacción de oxidación ya que el número de oxidación ha aumentado.

Etapa 2. Se escriben las semirreacciones correspondientes a la oxidación y la reducción. Como en la semirreacción de oxidación se produce el aumento del número de oxidación y en la de reducción la disminución, quedan por tanto, las siguientes semirreacciones:



Oxidación: $CH_2O \longrightarrow CO_2$



Reducción: $NO_3^- \longrightarrow N_2$

Etapa 3. Se ajusta el número de átomos en cada semirreacción, empezando por los átomos diferentes de oxígeno e hidrógeno. A continuación, se ajustan los átomos de O añadiendo moléculas de H_2O en el lado de la semirreacción que corresponda y por último se ajustan los átomos de H, adicionando iones H^+.

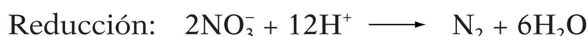
En la semirreacción de oxidación el número de átomos de carbono está ajustado. Para ajustar el número de átomos de oxígeno se añade una

molécula de agua en el lado izquierdo y para el ajuste de los átomos de hidrógeno se añaden cuatro H^+ en el lado derecho.



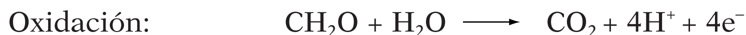
Oxidación: $CH_2O + H_2O \longrightarrow CO_2 + 4H^+$

En la semirreacción de reducción se ajusta en primer lugar el número de átomos de nitrógeno. Para ajustar el número de átomos de oxígeno se añaden seis moléculas de agua en el lado derecho y el número de átomos de hidrógeno se ajusta añadiendo doce H^+ en el lado de la izquierda.



Reducción: $2NO_3^- + 12H^+ \longrightarrow N_2 + 6H_2O$

Etapa 4. Ajuste de las cargas en cada semirreacción. La carga se ajusta añadiendo en cada semirreacción el número de electrones necesarios para que la carga eléctrica sea igual en ambos lados de la semirreacción.

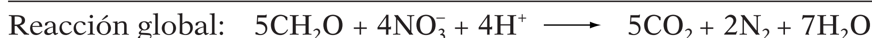



Oxidación: $CH_2O + H_2O \longrightarrow CO_2 + 4H^+ + 4e^-$

Reducción: $2NO_3^- + 12H^+ + 10\,e^- \longrightarrow N_2 + 6H_2O$

Etapa 5. Combinación de las semirreacciones ajustadas para obtener la reacción general neta de oxidación-reducción. Para la obtención de la ecuación redox global es necesario combinar las dos semirreacciones de forma que se cancele el número de electrones a ambos lados de la ecuación. Por tanto, en esta ecuación tendremos que multiplicar por 5 la semirreacción de oxidación y por 2 la semirreacción de reducción. En la ecuación neta o global no deben aparecer las mismas especies en ambos términos





Oxidación: $5CH_2O + 5H_2O \longrightarrow 5CO_2 + 20H^+ + 20e^-$

Reducción: $4NO_3^- + 24H^+ + 20e^- \longrightarrow 2N_2 + 12H_2O$

Reacción global: $5CH_2O + 4NO_3^- + 4H^+ \longrightarrow 5CO_2 + 2N_2 + 7H_2O$

Reacciones en medio básico

La forma más sencilla de ajustar las reacciones redox en medio básico es seguir las mismas etapas que se han realizado anteriormente en medio ácido y, después sumar en los dos lados de la ecuación redox neta tantos iones OH^- como iones H^+ aparezcan. En el miembro donde aparecen iones OH^- y H^+ ambos se combinan dando moléculas de H_2O. Por último se simplifica la reacción si aparecen moléculas de H_2O en cada lado de la ecuación. (Ver Ejercicio 2 de autocomprobación).

6.3. CELDAS GALVÁNICAS

Las reacciones de oxidación-reducción que transcurren de forma espontánea, pueden ser utilizadas para obtener energía eléctrica en las denominadas **celdas galvánicas** o **pilas electroquímicas**. Estas celdas están formadas por dos semiceldas, produciéndose en una de ellas una reacción de oxidación y en la otra una reacción de reducción.

La semicelda está compuesta por una barra o lámina de metal M, llamada **electrodo** que se encuentra sumergido en una disolución acuosa con iones del propio metal M^{n+}, que provienen de una sal. En la semicelda pueden ocurrir dos tipos de interacciones entre los átomos metálicos del electrodo y los iones de la disolución:

- Un átomo metálico M del electrodo puede perder n electrones y pasar como ion M^{n+} a la disolución, produciéndose una reacción de oxidación.
- O bien, un ión M^{n+} de la disolución puede ganar n electrones al interaccionar con el electrodo y convertirse en un átomo metálico M, mediante una reacción de reducción.

En la Figura 6.1 se representa la **pila de Daniell** que es una celda galvánica formada por una semicelda con un electrodo de cobre en una disolución de $CuSO_4$ y, otra semicelda compuesta de un electrodo de cinc dentro de una disolución de $ZnSO_4$. Las disoluciones están conectadas mediante un puente salino que consiste en un tubo con forma de U invertida, relleno de una disolución de un electrolito como KNO_3, NH_4NO_3 o

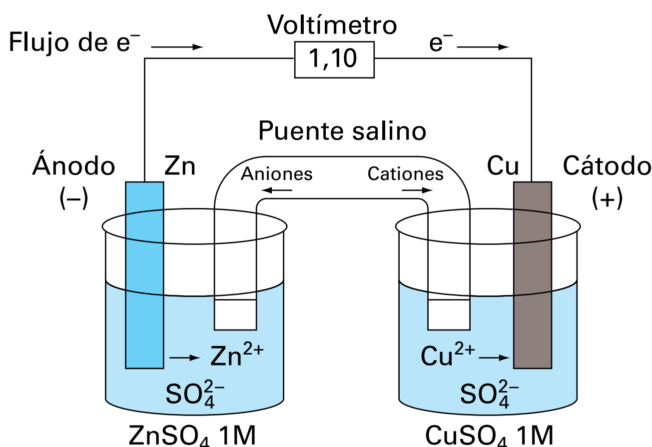
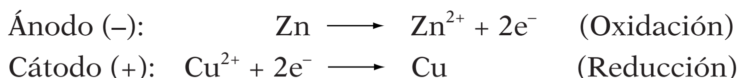


FIGURA 6.1. Celda galvánica. Pila de Daniell.

KCl y con los extremos cerrados con material poroso, de forma que permite el flujo de iones entre las dos disoluciones pero impide que ambas se mezclen. Los electrodos están unidos mediante un hilo conductor, donde se puede conectar también un voltímetro para poder medir la corriente eléctrica.

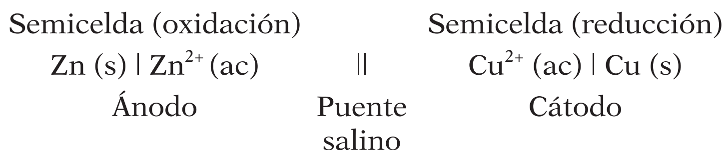
La reacción de reducción se produce en el electrodo de cobre al cual se denomina **cátodo** (polo positivo). Mientras que el electrodo de cinc recibe el nombre de **ánodo** (polo negativo) y es donde tiene lugar la reacción de oxidación.


Ánodo (–): $Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ (Oxidación)
Cátodo (+): $Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$ (Reducción)

En este proceso los átomos de cinc del electrodo pasan a la disolución de $ZnSO_4$ como iones Zn^{2+}, liberando electrones sobre el ánodo que pasan a través del hilo conductor al electrodo de cobre o cátodo. En el cátodo se produce la combinación de los electrones con los iones de Cu^{2+} de la disolución de $CuSO_4$, formando átomos de Cu que se van depositando en la superficie del electrodo. La reacción transcurre con la pérdida de masa del electrodo de cinc y el aumento en el electrodo de cobre.

Al conectar el voltímetro obtendremos una medida de la diferencia de potencial entre los electrodos. El **potencial de la celda** (***E***) o **fuerza electromotriz** (**fem**) es la diferencia de potencial entre los dos electrodos, siendo la unidad de medida el voltio, por lo que también se conoce como voltaje de la celda o pila. Una diferencia de un voltio indica que se produce una energía de un julio cuando 1 culombio de carga pasa por el circuito eléctrico. Debido a la diferencia de potencial entre los electrodos se origina la corriente de electrones en las celdas o pilas electroquímicas.

Para representar una celda se utiliza un esquema más sencillo que el representado en la Figura 6.1. A la izquierda, se coloca el electrodo donde se produce la oxidación (ánodo), separando el electrodo de sus iones en disolución mediante una línea vertical sencilla y a la derecha se sitúa la otra semicelda con el electrodo donde transcurre la reducción (cátodo), separando ambas semiceldas por una línea vertical doble que representa el puente salino.


Semicelda (oxidación)		Semicelda (reducción)
$Zn\ (s) \mid Zn^{2+}\ (ac)$	$\parallel$	$Cu^{2+}\ (ac) \mid Cu\ (s)$
Ánodo	Puente salino	Cátodo

6.4. POTENCIALES DE REDUCCIÓN ESTÁNDAR

La diferencia de potencial o voltaje de una celda se ha visto que se puede medir de forma sencilla, mediante el uso de un voltímetro conectado entre las dos semiceldas. Sin embargo, no es posible determinar experimentalmente el potencial de una semicelda aislada. Por tanto, se utiliza una semicelda que sirve de referencia, asignándole el valor 0 al potencial de su electrodo. El **electrodo estándar de hidrógeno** (**EEH**) es el elegido como electrodo de referencia y las condiciones consideradas estándar son concentraciones 1 M para las especies iónicas disueltas y presiones de 1 atm para los gases.

El electrodo de hidrógeno está formado por una lámina de platino sumergida en una disolución 1 M de iones H^+ y un tubo de vidrio por el que se hace pasar una corriente de hidrógeno gaseoso a una atmósfera de presión (Fig. 6.2). El platino no reacciona pero en su superficie tiene lugar la reacción siguiente:



$$2H^+ \ (1M) + 2e^- \rightleftharpoons H_2 \ (g)$$

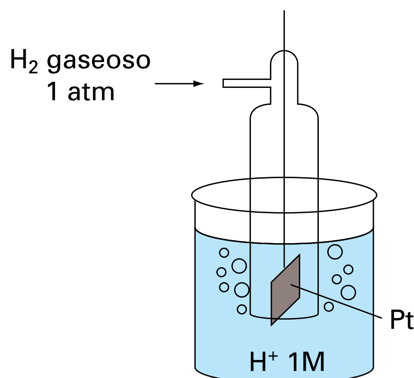


FIGURA 6.2. Electrodo estándar de hidrógeno (EEH).

Por convenio al electrodo de hidrógeno considerado de referencia se le asigna un potencial estándar de valor cero, $E^o = 0$ V. La determinación de los potenciales estándar de cualquier semicelda se realiza formando una celda compuesta por el electrodo estándar de hidrógeno y por la semicelda que queremos medir su potencial. Por ejemplo, para calcular el

potencial estándar de un electrodo de cobre se formará la celda de la Figura 6.3 cuyo diagrama corresponde a:



$$\text{Pt, } H_2 \text{ (g, 1 atm)} \mid H^+ \text{ (1 M)} \parallel Cu^{2+} \text{ (1 M)} \mid \text{Cu (s)}$$

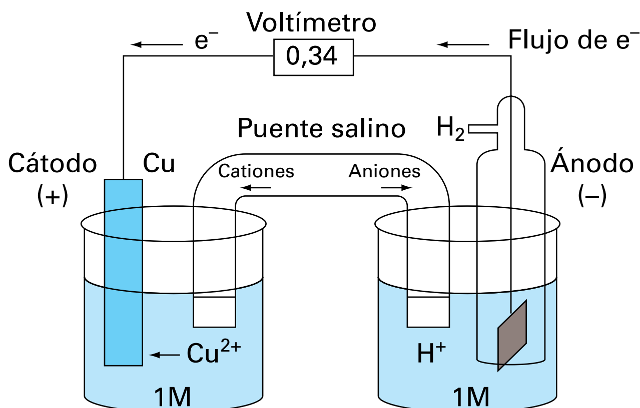
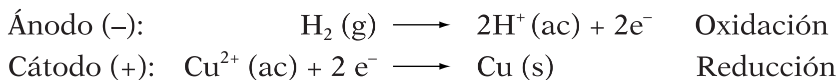


FIGURA 6.3. Celda de cobre-hidrógeno.

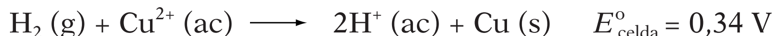
La diferencia de potencial que se mide con el voltímetro es de 0,34 V. El signo positivo en esta medida nos indica que el flujo de electrones es del electrodo de hidrógeno al de cobre. Por tanto, el ánodo será el electrodo de H_2 y el cátodo el de Cu, y las semirreacciones que se producen en estos electrodos son:



$$\text{Ánodo (–):} \quad H_2 \text{ (g)} \longrightarrow 2H^+ \text{ (ac)} + 2e^- \quad \text{Oxidación}$$

$$\text{Cátodo (+):} \quad Cu^{2+} \text{ (ac)} + 2\,e^- \longrightarrow \text{Cu (s)} \quad \text{Reducción}$$

En condiciones estándar la medida de 0,34 V del voltímetro indica el voltaje de la celda debido a que transcurre la siguiente reacción global:



$$H_2 \text{ (g)} + Cu^{2+} \text{ (ac)} \longrightarrow 2H^+ \text{ (ac)} + \text{Cu (s)} \qquad E^o_{celda} = 0{,}34 \text{ V}$$

Teniendo el cuenta que la fem o potencial estándar de la celda E^o_{celda} es la suma del potencial estándar de oxidación y el potencial estándar de reducción:

$$E^o_{celda} = E^o_{ox} + E^o_{red}$$

y que el potencial del electrodo de hidrógeno por convenio es 0 V, se puede calcular el potencial del electrodo de cobre.

$$E^{o}_{celda} = E^{o}_{H_2/H^+} + E^{o}_{Cu^{2+}/Cu}$$

$$0{,}34 \text{ V} = 0 \text{ V} + E^{o}_{Cu^{2+}/Cu}$$

El potencial estándar de reducción del electrodo de cobre es $E^{o}_{Cu^{2+}/Cu} = 0{,}34$ V y el potencial estándar de oxidación tiene el mismo valor pero con signo negativo,

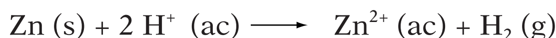
$$E^{o}_{Cu/Cu^{2+}} = -0{,}34 \text{ V}$$

Si la celda estuviese formada por el electrodo de hidrógeno y un electrodo estándar de cinc, la diferencia de potencial medida con el voltímetro entre los electrodos sería de 0,76 V (Fig. 6.4). En este caso los electrones van desde el electrodo de cinc (polo negativo) al electrodo de hidrógeno (polo positivo), produciéndose por tanto la semirreacción de oxidación en el electrodo de Zn y la de reducción en el de hidrógeno. El esquema de representación de la celda de la Figura 6.4 es:



$$\text{Zn (s)} \mid Zn^{2+} \text{ (1 M)} \parallel H^+ \text{ (1 M)} \mid \text{Pt}, H_2 \text{ (g, 1 atm)} \qquad E^{o}_{celda} = 0{,}76 \text{ V}$$

Y la reacción global:



$$\text{Zn (s)} + 2\,H^+ \text{ (ac)} \longrightarrow Zn^{2+} \text{ (ac)} + H_2 \text{ (g)}$$

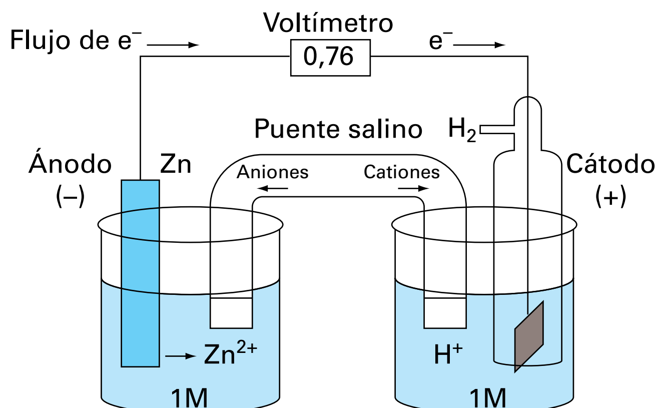


FIGURA 6.4. Celda de cinc-hidrógeno.

Si calculamos el potencial estándar de la celda de cinc de forma análoga a como se ha calculado el de la celda de cobre, obtenemos que el valor del potencial estándar de oxidación del electrodo de cinc es $E^o_{Zn/Zn^{2+}}$ = 0,76 V y el del potencial estándar de reducción $E^o_{Zn^{2+}/Zn}$ = –0,76 V.

En la Tabla 6.2 se muestran los potenciales de reducción estándar de diferentes semirreacciones de reducción medidos, utilizando como referencia el electrodo de hidrógeno. Los electrodos en los que ocurre la semirreacción de reducción más fácilmente que la reducción de H^+ a H_2 tienen potenciales de reducción estándar (E^o) con un valor positivo, mientras que los electrodos donde la semirreacción de reducción es más difícil que la del ion H^+ a H_2, el potencial de reducción estándar tiene un valor negativo.

Los agentes oxidantes más fuertes se encuentran en la parte superior de la Tabla, presentando valores de potencial estándar de reducción altos, que indican que tienen tendencia a reducirse y por tanto son oxidantes fuertes, como por ejemplo el flúor. En la parte inferior de la Tabla se encuentran los agentes reductores más fuertes como por ejemplo litio, potasio, etc.

Tabla 6.2. Potenciales de reducción estándar a 25 °C

OXIDANTES ↑ | REDUCTORES ↓

Semirreacción de reducción	E^o (V)
F_2 (g) + $2e^-$ → $2F^-$ (ac)	+2,87
O_3 (g) + $2H^+$ + $2e^-$ → O_2 (g) + H_2O	+2,08
$S_2O_8^{2-}$ (ac) + $2e^-$ → $2SO_4^{2-}$ (ac)	+2,01
H_2O_2 (ac) + $2H^+$ + $2e^-$ → $2H_2O$	+1,77
MnO_4^- (ac) + $4H^+$ (ac) + $3e^-$ → MnO_2 (s) + $2H_2O$	+1,70
PbO_2 (s) + SO_4^{2-} (ac) + $4H^+$ (ac) + $2e^-$ → $PbSO_4$ (s) + $2H_2O$	+1,69
MnO_4^- (ac) + $8H^+$ (ac) + $5e^-$ → Mn^{2+} (ac) + $4H_2O$	+1,51
Cl_2 (g) + $2e^-$ → $2Cl^-$ (ac)	+1,36
PbO_2 (s) + $4H^+$ (ac) + $2e^-$ → Pb^{2+} (s) + $2H_2O$	+1,45
$Cr_2O_7^{2-}$ (ac) + $14H^+$ (ac) + $6e^-$ → $2Cr^{3+}$ (s) + $7H_2O$	+1,33
MnO_2 (s) + $4H^+$ (ac) + $2e^-$ → Mn^{2+} (s) + $2H_2O$	+1,23
O_2 (g) + $4H^+$ (ac) + $4e^-$ → $2H_2O$	+1,23
Br_2 (l) + $2e^-$ → $2Br^-$ (ac)	+1,06

TABLA 6.2 *(Continuación)*

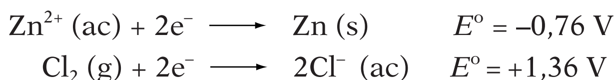
OXIDANTES ↑ / REDUCTORES ↓

Semirreacción de reducción	$E°$ (V)
NO_3^- (ac) + $4H^+$ (ac) + $3e^-$ ⟶ NO (g) + $2H_2O$	+0,96
Hg^{2+} (ac) + $2e^-$ ⟶ Hg (l)	+0,85
Ag^+ (ac) + e^- ⟶ Ag (s)	+0,80
Fe^{3+} (ac) + e^- ⟶ Fe^{2+} (ac)	+0,77
O_2 (g) + $2H^+$ + $2e^-$ ⟶ H_2O_2 (ac)	+0,69
Cu^{2+} (ac) + $2e^-$ ⟶ Cu (s)	+0,34
$2H^+$ (ac) + $2e^-$ ⟶ H_2 (g)	**0,00**
Pb^{2+} (ac) + $2e^-$ ⟶ Pb (s)	−0,13
Sn^{2+} (ac) + $2e^-$ ⟶ Sn (s)	−0,14
V^{3+} (ac) + e^- ⟶ V^{2+} (ac)	−0,25
Ni^{2+} (ac) + $2e^-$ ⟶ Ni (s)	−0,26
Co^{2+} (ac) + $2e^-$ ⟶ Co (s)	−0,28
$PbSO_4$ (s) + $2e^-$ ⟶ Pb (s) + SO_4^{2-} (ac)	−0,36
Cd^{2+} (ac) + $2e^-$ ⟶ Cd (s)	−0,40
Cr^{3+} (ac) + e^- ⟶ Cr^{2+} (ac)	−0,42
Fe^{2+} (ac) + $2e^-$ ⟶ Fe (s)	−0,44
$2CO_2$ (g) + $2H^+$ + $2e^-$ ⟶ $H_2C_2O_4$ (ac)	−0,49
Zn^{2+} (ac) + $2e^-$ ⟶ Zn (s)	−0,76
Cr^{2+} (ac) + $2e^-$ ⟶ Cr (s)	−0,90
Mn^{2+} (ac) + $2e^-$ ⟶ Mn (s)	−1,18
Ti^{2+} (ac) + $2e^-$ ⟶ Ti (s)	−1,63
U^{3+} (ac) + $3e^-$ ⟶ U (s)	−1,66
Al^{3+} (ac) + $3e^-$ ⟶ Al (s)	−1,67
Mg^{2+} (ac) + $2e^-$ ⟶ Mg (s)	−2,37
Na^+ (ac) + e^- ⟶ Na (s)	−2,71
Ca^{2+} (ac) + $2e^-$ ⟶ Ca (s)	−2,84
Sr^{2+} (ac) + $2e^-$ ⟶ Sr (s)	−2,89
Ba^{2+} (ac) + $2e^-$ ⟶ Ba (s)	−2,92
Cs^+ (ac) + e^- ⟶ Cs (s)	−2,92
K^+ (ac) + e^- ⟶ K (s)	−2,93
Li^+ (ac) + e^- ⟶ Li (s)	−3,04

Los valores de los potenciales de reducción estándar de la Tabla 6.2 nos sirven para calcular el potencial de cualquier celda (E^{o}_{celda}) formada por dos electrodos. La diferencia de potencial de la celda E^{o}_{celda} será la suma de los potenciales de oxidación y reducción de los dos electrodos que la forman, y la reacción global la suma de la semirreacciones de oxidación y reducción correspondientes a los electrodos.

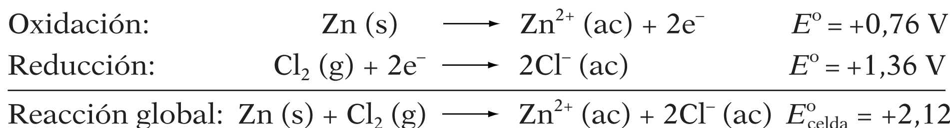
Además, los valores de los potenciales estándar de electrodos nos permitirán conocer el sentido en el que tiene lugar una reacción de oxidación-reducción. Cuando el valor calculado de E^{o}_{celda} es positivo ($E^{o}_{celda} > 0$), quiere decir que la reacción es espontánea en el sentido que se ha escrito. En cambio, si E^{o}_{celda} es negativo ($E^{o}_{celda} < 0$), la reacción no es espontánea, siendo la reacción inversa la que transcurre de forma espontánea.

Por ejemplo, si una celda está formada por un electrodo estándar de cinc y otro de cloro, a partir de la Tabla 6.2 conocemos sus potenciales:



$$Zn^{2+}\ (ac) + 2e^- \longrightarrow Zn\ (s) \qquad E^o = -0{,}76\ V$$
$$Cl_2\ (g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-\ (ac) \qquad E^o = +1{,}36\ V$$

Para determinar el potencial de la celda tendremos en cuenta que $E^{o}_{celda} = E^{o}_{ox} + E^{o}_{red}$ y que para que la reacción sea espontánea, el valor de $E^{o}_{celda} > 0$. Como el potencial del electrodo de Cl_2 es mayor, éste es el que se reduce mientras que el electrodo de Zn se oxida, por ello tendremos que poner la reacción inversa para el Zn y cambiar el signo del potencial E^o. Las semirreacciones de oxidación y reducción serán:



Oxidación: $Zn\ (s) \longrightarrow Zn^{2+}\ (ac) + 2e^- \qquad E^o = +0{,}76\ V$

Reducción: $Cl_2\ (g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-\ (ac) \qquad E^o = +1{,}36\ V$

Reacción global: $Zn\ (s) + Cl_2\ (g) \longrightarrow Zn^{2+}\ (ac) + 2Cl^-\ (ac) \qquad E^{o}_{celda} = +2{,}12$

Si se hubiese tomado la semirreacción de oxidación del Cl_2 y la semirreacción de reducción la de Zn, el potencial de la celda tendría un valor negativo y la reacción global obtenida no sería espontánea.

6.5. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN EN LA FUERZA ELECTROMOTRIZ DE LA CELDA. ECUACIÓN DE NERNST

Las reacciones redox no siempre transcurren en condiciones estándar y se pueden formar celdas en condiciones diferentes. En estos casos el

voltaje de la celda depende de la concentraciones de los reactivos y de la temperatura.

El trabajo eléctrico que puede desarrollar una celda galvánica como consecuencia de una reacción viene dado por:

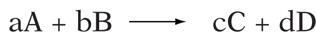
$$W_{eléctrico} = -nFE_{celda}$$

Donde n es el número de moles que se transfieren en la reacción, F la constante de Faraday que corresponde a la carga eléctrica por mol de electrones y cuyo valor es de 96.500 C/mol y E_{celda} el potencial de la celda. Como el cambio de energía libre de Gibbs ΔG, representa el máximo trabajo útil que se puede obtener de un proceso a presión y temperatura constante entonces,

$$\Delta G = -nFE_{celda}$$

Para que el proceso sea espontáneo se debe cumplir que $\Delta G < 0$ y por tanto $E_{celda} > 0$. Esto significa como se ha visto, que cuando E_{celda} es positivo la reacción transcurre de forma espontánea y si el valor de E_{celda} es negativo la reacción espontánea será en sentido inverso.

Cuando las condiciones no son estándar el cambio de energía libre en una reacción se relaciona con el cociente de reacción Q de la siguiente forma:



$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

$$\Delta G = \Delta G^{o} + RT\ln Q$$

siendo ΔG^{o} el cambio de energía libre cuando los reactivos en condiciones estándar se convierten en productos, R la constante de los gases con un valor de 8,314 J/K mol, T la temperatura de la reacción en grados Kelvin y Q el cociente de reacción cuando las concentraciones no están en equilibrio.

Como $\Delta G = -nFE_{celda}$ y $\Delta G^{o} = -nFE^{o}$, si se sustituye en la expresión anterior, queda:

$$-nFE_{celda} = -nFE^{o} + RT\ln\frac{[C]^{c}[D]^{d}}{[A]^{a}[B]^{b}}$$

Dividiendo por –nF ambos términos se obtiene la **ecuación de Nernst** que estable la relación entre el potencial de la celda y las concentraciones de los reactivos y productos.

$$E_{\text{celda}} = E^{\text{o}} - \frac{\text{RT}}{\text{nF}} \ln \text{Q}$$

Si se convierten los logaritmos neperianos a decimales, ln Q = 2,3026 log Q se obtiene:

$$E_{\text{celda}} = E^{\text{o}} - \frac{2{,}303\ \text{RT}}{\text{nF}} \log \text{Q}$$

A una temperatura de 298 K (25 °C) y si se sustituyen las constantes R y F por sus valores, queda la expresión:

$$E_{\text{celda}} = E^{\text{o}} - \frac{0{,}0592}{\text{n}} \log \text{Q}$$

En la celda, a medida que trascurre la reacción los reactivos se van consumiendo y el cociente de reacción Q aumenta, disminuyendo por tanto el potencial de la pila, hasta llegar un momento en el que se alcanza el equilibrio y donde coincide el valor de Q con el de la constante de equilibrio K. En ese instante el potencial de la celda $E_{\text{celda}} = 0$ debido a que no hay transferencia de electrones y la expresión anterior quedaría:

$$0 = E^{\text{o}} - \frac{2{,}303\ \text{RT}}{\text{nF}} \log K$$

despejando, se obtiene la expresión que permite calcular el valor de la constante de equilibrio para una reacción redox, si conocemos el potencial estándar E^{o} de la celda.

$$\log K = \frac{\text{n}E^{\text{o}}\text{F}}{2{,}303\ \text{RT}}$$

6.6. APLICACIONES DE LA ELECTROQUÍMICA

Una de las mayores aplicaciones de la **electroquímica** es la utilización de la energía química almacenada en la pilas o baterías, para convertirla posteriormente en energía eléctrica. Estas pilas pueden estar formadas por una sola celda galvánica como por ejemplo las pilas utilizadas en linternas, o bien, por varias celdas como las baterías de los automóviles.

Frente a la gran ventaja que supone el uso de las pilas en innumerables aparatos, también encontramos los efectos negativos que pueden producir los compuestos químicos que se utilizan en la fabricación de estas pilas, por otra parte necesarios para que se produzca la reacción redox y, por consiguiente, la electricidad que generan. Estos compuestos son en su mayoría metales pesados, que cuando son liberados al medio ambiente sin control pueden provocar graves problemas de contaminación. Diversos estudios señalan que las pilas son las responsables del 93% del mercurio que se encuentra en la basura doméstica, del 47% del cinc, del 48% del cadmio, etc.

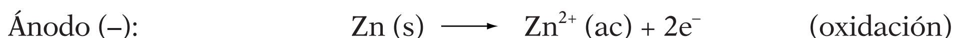
Las pilas sufren un proceso de corrosión debido tanto a factores internos como externos. Los internos son debidos a los propios componentes de las pilas y los externos, por efectos climáticos y por la fermentación de la basura que produce un aumento de la temperatura. Debido a esta corrosión, los metales pesados contenidos en las pilas pasan al suelo y de ahí a las aguas subterráneas, provocando la contaminación de ambos.

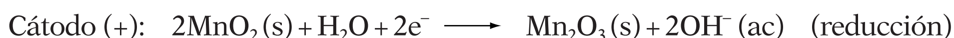
Las pilas se clasifican en **primarias** cuando la reacción de la celda no es reversible, de forma que cuando los reactivos se han convertido prácticamente en productos de reacción, la celda no es capaz de generar más electricidad y la pila debe desecharse porque está agotada.

En las **pilas secundarias** también llamadas pilas recargables o **baterías**, la reacción de la celda se puede invertir si hacemos pasar electricidad y la pila es recargada.

6.6.1. Pilas primarias

En 1866 el químico francés Georges Leclanché (1839-1882) inventó la denominada **pila Leclanché** o **pila seca** que ha sido muy utilizada en linternas, radios, juguetes, etc. El nombre de seca se debe a que no existe ningún líquido dentro de la pila. Está formada por un recipiente de cinc que actúa como ánodo y el cátodo es una barra inerte de grafito colocada en el centro. Los electrodos están separados por un electrolito formado por una pasta húmeda de MnO_2, NH_4Cl y $ZnCl_2$ (Fig. 6.5). Estas pilas no pueden ser recargadas y el voltaje que proporcionan es de 1,5 V, debido a las reacciones que tienen lugar en los electrodos:


Ánodo (–): $Zn\ (s) \longrightarrow Zn^{2+}\ (ac) + 2e^-$ (oxidación)


Cátodo (+): $2MnO_2\ (s) + H_2O + 2e^- \longrightarrow Mn_2O_3\ (s) + 2OH^-\ (ac)$ (reducción)

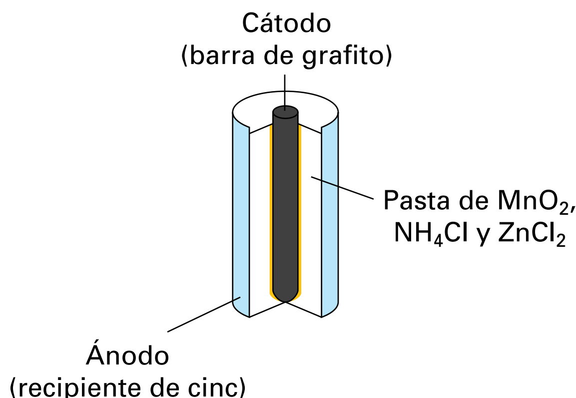


FIGURA 6.5. Pila Leclanché o pila seca.

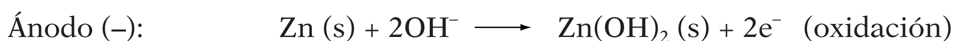
Esta pila presenta como ventajas su bajo coste pero su principal inconveniente es que se produce una reacción lenta de corrosión entre los iones amonio debido a su acidez y el electrodo de cinc, de forma que la pila se va descargando progresivamente.

Los problemas de este tipo de pilas se pueden solucionar con las denominadas **pilas alcalinas**, donde se usa como electrolito NaOH o KOH en lugar de NH_4Cl. La semirreacción de oxidación del cinc tiene lugar en condiciones básicas (pH > 7) y por tanto el recipiente de cinc no se disuelve con tanta facilidad y, el voltaje de la pila se mantiene mejor.

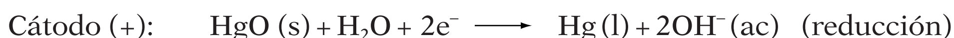


$$\text{Ánodo } (-): \quad Zn\,(s) + 2OH^- \longrightarrow Zn(OH)_2\,(s) + 2e^- \quad \text{(oxidación)}$$

Las **pilas de mercurio** tienen múltiples aplicaciones en medicina (audífonos, marcapasos) y en la industria electrónica en diversos aparatos como relojes, cámaras, etc., en gran medida debido a su reducido tamaño, por lo que se conocen también como **pilas botón**, aunque su coste es más elevado que las alcalinas. El voltaje que proporcionan es de 1,35 V y se mantiene constante durante largos periodos de tiempo debido a que no hay reacciones secundarias como en el caso de las pilas secas. Contienen entre un 25% y un 30% de mercurio y las reacciones que se producen son:



$$\text{Ánodo } (-): \quad Zn\,(s) + 2OH^- \longrightarrow Zn(OH)_2\,(s) + 2e^- \quad \text{(oxidación)}$$



$$\text{Cátodo } (+): \quad HgO\,(s) + H_2O + 2e^- \longrightarrow Hg\,(l) + 2OH^-\,(ac) \quad \text{(reducción)}$$



$$\text{Global:} \quad Zn\,(s) + HgO\,(s) + H_2O \longrightarrow Zn(OH)_2\,(s) + Hg\,(l)$$

Sin embargo, el uso de este tipo de pilas está limitado por los graves efectos contaminantes del mercurio. Cuando se desechan las pilas en la basura doméstica, suelen llegar a vertederos donde el mercurio que llevan en su composición se libera, provocando la contaminación del suelo y de las aguas freáticas e incluso de la atmósfera, si se producen vapores de mercurio. También el mercurio puede transformase en otros derivados como el metilmercurio que se caracteriza por su elevada toxicidad y bioacumulación en la cadena alimentaria.

Otro tipo de pilas muy utilizados son las de **litio,** en las cuales el litio se comporta como ánodo. Entre las ventajas de estas pilas está su alto voltaje (3,4 V), debido a que el litio es un agente reductor más fuerte que el cinc y su bajo peso como consecuencia de la baja densidad del litio.

6.6.2. Pilas secundarias

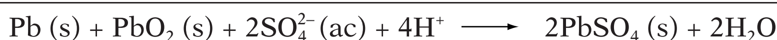
La principal característica de estas pilas es que son recargables, encontrándonos entre las más conocidas las **baterías de plomo** utilizadas por los automóviles, las de níquel-cadmio y las de ion litio. Las baterías de los coches están formadas por seis celdas con electrodos de plomo poroso en láminas de plomo como ánodo, y óxido de plomo (IV) también en láminas de plomo como cátodo, sumergidas en una disolución de ácido sulfúrico diluido (Fig. 6.6).



Ánodo (–): $Pb\ (s) + SO_4^{2-} \longrightarrow PbSO_4\ (s) + 2e^-$ (oxidación)



Cátodo (+): $PbO_2\ (s) + SO_4^{2-}\ (ac) + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow PbSO_4\ (s) + 2H_2O$ (reducción)



$$Pb\ (s) + PbO_2\ (s) + 2SO_4^{2-}\ (ac) + 4H^+ \longrightarrow 2PbSO_4\ (s) + 2H_2O$$

$$E^o_{celda} = E^o_{oxid} + E^o_{red} = E^o_{Pb/PbSO4} + E^o_{PbO2/PbSO4} = 0{,}36 + 1{,}69 = 2{,}05\ V$$

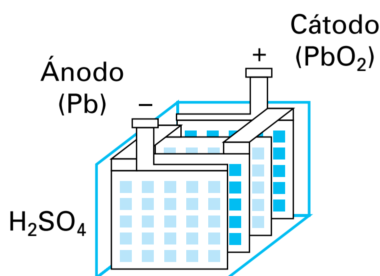
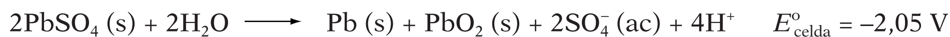


FIGURA 6.6. Batería de plomo.

Como cada una de las celdas tienen un potencial aproximado de 2 V, al unirse en serie las seis celdas se obtienen las baterías más comunes, con un voltaje de 12 V. Estas baterías pueden recargarse si se conectan a una fuente de corriente eléctrica externa, de forma que los electrones fluirán en dirección contraria a cuando se descarga la batería. Esto provoca que la reacción global se invierta y se producen de nue-

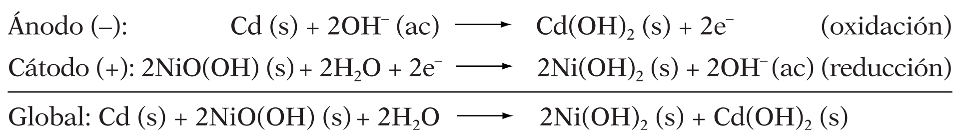
vo los reactivos (Pb y PbO_2), necesarios para producir el voltaje de la batería.



$$2PbSO_4\,(s) + 2H_2O \longrightarrow Pb\,(s) + PbO_2\,(s) + 2SO_4^{-}\,(ac) + 4H^{+} \qquad E^{o}_{celda} = -2{,}05\ V$$

Para el encendido del motor del coche la batería aporta la corriente suficiente y, cuando el automóvil está en marcha una dinamo suministra la corriente necesaria para cargar la batería.

Las **pilas de níquel-cadmio** o **pilas nicad** tienen ventajas importantes debido a su bajo peso y su voltaje constante de 1,4 V, lo que las hace útiles para aparatos portátiles como radios, calculadoras de bolsillo, maquinillas de afeitar, etc. Las semirreacciones que tienen lugar son:



Ánodo (–): $Cd\,(s) + 2OH^{-}\,(ac) \longrightarrow Cd(OH)_2\,(s) + 2e^{-}$ (oxidación)

Cátodo (+): $2NiO(OH)\,(s) + 2H_2O + 2e^{-} \longrightarrow 2Ni(OH)_2\,(s) + 2OH^{-}\,(ac)$ (reducción)

Global: $Cd\,(s) + 2NiO(OH)\,(s) + 2H_2O \longrightarrow 2Ni(OH)_2\,(s) + Cd(OH)_2\,(s)$

Estas pilas son recargables porque los productos de la reacción son sólidos insolubles que quedan en la superficie de los electrodos y, al conectarlas a una fuente externa de corriente eléctrica se invierte la reacción global.

El gran problema que generan este tipo de pilas, al igual que ocurría con las de mercurio, es la contaminación del medio ambiente debido a la toxicidad de cadmio y sus derivados, por lo que se intentan sustituir por otras menos contaminantes.

Dentro de las pilas secundarias las de **ion litio** presentan como ventajas principales su ligereza debido a la baja densidad del litio, unido a una gran capacidad de generar energía por el poder reductor del litio. Además se pueden recargar muchas veces, por lo que las hace muy útiles en ordenadores portátiles, teléfonos móviles, etc.

6.6.3. Pilas de combustible

Las **pilas de combustible** se diferencian del resto en que se van suministrando los reactivos de forma continua desde el exterior, de manera que la pila no tiene un tiempo de agotamiento. La primera pila de combustible estaba basada en la reacción entre el hidrógeno y oxígeno, y fue usada en misiones espaciales en los programas Apolo y Trasbordador Espacial. Está formada por dos tubos de carbón, recubiertos de paladio que es el catalizador, que hacen la función de electrodos y una disolución concentrada de hidróxido de potasio, KOH, que actúa como electrolito.

Por el lateral de uno de los tubos se inyecta una corriente de hidrógeno, y por el otro oxígeno, teniendo lugar las siguientes reacciones:



Oxidación: $2H_2\,(g) + 4OH^-\,(ac) \longrightarrow 4H_2O + 4e^-$



Reducción: $O_2\,(g) + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-\,(ac)$



Reacción global: $2H_2\,(g) + O_2\,(g) \longrightarrow 2H_2O$

Como se puede observar en la reacción global el producto final que se produce en esta reacción redox es el agua, que incluso podría purificarse y volverse a usar. La formación de agua como producto supone además una gran ventaja para el medio ambiente, porque se produce la energía eléctrica sin generar productos contaminantes. Sin embargo el alto coste de estas celdas es un grave inconveniente.

La utilización de pilas de combustibles en vehículos es una línea de investigación permanente, debido a las expectativas generadas al poder fabricarse vehículos sin emisión de contaminantes. Las más adecuadas para aplicación en vehículos son las pilas de electrolito polimérico, conocidas como de membrana intercambiadora de protones (PEM). El electrolito de estas pilas es una membrana de un polímero conductor de H^+.

El cambio de coches con motores de combustión interna por coches de motor eléctrico con pilas de combustible, disminuiría tanto la contaminación ambiental como acústica de las ciudades. A nivel experimental, desde 2003 empezaron a circular en Madrid y Barcelona autobuses equipados con pilas de combustible poliméricas, aunque estos vehículos eléctricos todavía no son rentables.

Normalmente las pilas de combustible se clasifican según su temperatura de funcionamiento, o bien, según el tipo de electrolito que utilizan. Dentro de las pilas de baja temperatura se encuentran las pilas de combustible alcalinas (AFC), las de membranas electrolíticas poliméricas (PEM) y las de ácido fosfórico (PAFC) que operan a temperaturas de entre 90-100 °C, 60-100 °C y 175-200 °C, respectivamente. Las pilas de combustible de alta temperatura son las de carbonato fundido (MSFC) y las de óxidos sólidos (SOFC), con temperaturas de trabajo entre 600-1000 °C.

6.7. ELECTRÓLISIS

Además de las celdas galvánicas o pilas que se han visto, existe otro tipo de celdas que son las denominadas **celdas electrolíticas**, caracterizadas porque en ellas se utiliza energía eléctrica para producir una reacción química no espontánea. En estas celdas electrolíticas ocurre el pro-

ceso inverso que en las celdas galvánicas donde una reacción química se usa para obtener electricidad.

La **electrólisis** se puede definir como el proceso en el que se produce una reacción de oxidación-reducción no espontánea mediante la aplicación de una corriente eléctrica a través de un electrolito. Esto significa, que a través de la electrólisis se pueden realizar reacciones que por sí solas no tendrían lugar. Esto conlleva, una gran importancia a nivel industrial puesto que la electrólisis se puede utilizar para la obtención y purificación de una gran cantidad de metales como el aluminio, cobre, magnesio, etc., otros elementos como cloro, flúor y también determinados productos químicos como la NaOH, $KMnO_4$, etc.

Las celdas electrolíticas están formadas por dos electrodos inertes, normalmente de grafito, que no intervienen a la reacción y que sirven para que los electrones dejen o entren a la celda. Como ocurría en las pilas, en el ánodo se produce la semirreacción de oxidación y en el cátodo la de reducción. Sin embargo, el polo positivo será el ánodo y el polo negativo el cátodo. Por ejemplo, la electrólisis de cloruro de sodio se realiza calentando hasta que se funde el NaCl (punto de fusión 801 ºC) en una celda donde quedan sumergidos los dos electrodos (Fig. 6.7). A continuación, se hace pasar una corriente eléctrica mediante una batería que introduce el flujo de electrones, los iones cloro Cl^- son atraídos hacia la superficie del electrodo positivo (ánodo) donde se oxidan y se observa el desprendimiento de burbujas debido a la formación del gas cloro, mientras que los iones sodio Na^+ van hacia el electrodo negativo (cátodo) donde forman sodio metálico.

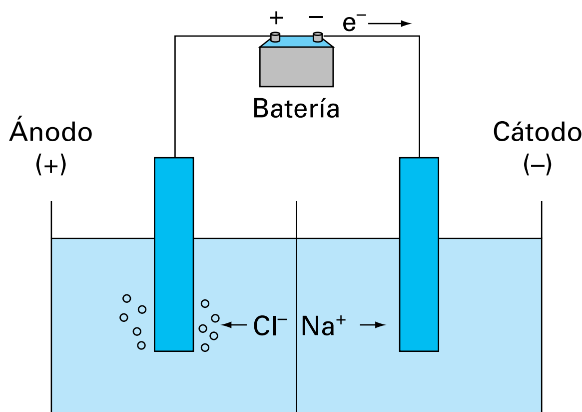
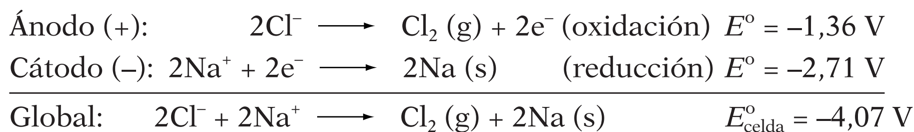


FIGURA 6.7. Celda electrolítica.

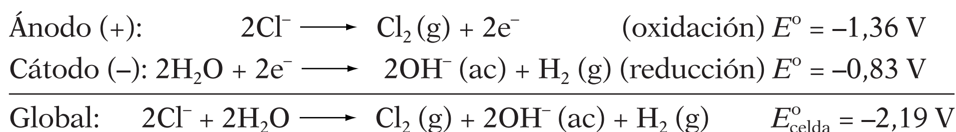
Las reacciones que se han producido son:



$$\text{Ánodo (+):} \quad 2Cl^- \longrightarrow Cl_2\,(g) + 2e^- \quad \text{(oxidación)} \quad E^o = -1{,}36\ V$$
$$\text{Cátodo (–):} \quad 2Na^+ + 2e^- \longrightarrow 2Na\,(s) \quad \text{(reducción)} \quad E^o = -2{,}71\ V$$
$$\text{Global:} \quad 2Cl^- + 2Na^+ \longrightarrow Cl_2\,(g) + 2Na\,(s) \quad E^o_{celda} = -4{,}07\ V$$

Si se considera la concentración de los reactivos 1 M, el potencial de la celda es de –4,07 V. El valor con signo negativo del potencial indica que la reacción no es espontánea y que para producir la electrólisis del NaCl fundido necesitamos aplicar una corriente eléctrica, mediante una batería que produzca una diferencia de potencial entre los electrodos mayor de 4,07 V.

Cuando la electrólisis tiene lugar en disoluciones acuosas, el agua puede intervenir en las reacciones y, por tanto, los productos finales pueden verse modificados. Por ejemplo, en la electrólisis del cloruro de sodio en disolución, se obtiene Cl_2 en el ánodo de la misma forma que ocurría en la electrólisis del NaCl fundido, en cambio en el cátodo se desprende H_2 debido a la reducción del H_2O, en lugar de sodio. Esto ocurre porque el potencial de reducción del agua (E^o = –0,83 V) es mayor que el del sodio (E^o = –2,71 V) y el H_2O se reduce más fácilmente. Las semirreacciones que ocurren en cada electrodo son:



$$\text{Ánodo (+):} \quad 2Cl^- \longrightarrow Cl_2\,(g) + 2e^- \quad \text{(oxidación)} \quad E^o = -1{,}36\ V$$
$$\text{Cátodo (–):} \quad 2H_2O + 2e^- \longrightarrow 2OH^-\,(ac) + H_2\,(g) \quad \text{(reducción)} \quad E^o = -0{,}83\ V$$
$$\text{Global:} \quad 2Cl^- + 2H_2O \longrightarrow Cl_2\,(g) + 2OH^-\,(ac) + H_2\,(g) \quad E^o_{celda} = -2{,}19\ V$$

Este proceso electrolítico es uno de los más importantes a escala industrial y se conoce con el nombre de **proceso cloro-sosa**, por los productos finales obtenidos, Cl_2 y NaOH. La ecuación molecular completa sería:



$$2NaCl\,(ac) + 2H_2O \longrightarrow Cl_2\,(g) + 2NaOH\,(ac) + H_2\,(g)$$

En este proceso se utilizaban ánodos de carbono y cátodos de mercurio que recogían el sodio metálico formando una amalgama. Como consecuencia de los problemas medioambientales generados por los vertidos de mercurio, la mayoría de estos electrodo se han sustituido por electrodos de membrana.

6.7.1. Aspectos cuantitativos de la electrólisis

Como se ha dicho la electrólisis es un proceso muy utilizado en la industria, para la obtención de elementos (sodio, aluminio, magnesio, cloro, etc.), de compuestos químicos como NaOH, $KMnO_4$, etc., y de derivados orgánicos. Por ello, es de gran utilidad poder calcular la cantidad de producto que se forma en el proceso de electrólisis, así como la cantidad de energía eléctrica que se requiere gastar. En 1834 Michael Faraday estableció la relación entre la carga eléctrica que pasa por una celda electrolítica y las cantidades de productos formados en los electrodos.

Como se ha visto anteriormente en el caso de la electrólisis del NaCl fundido las reacciones son:



Oxidación: $2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$



Reducción: $2\,Na^+ + 2e^- \longrightarrow 2Na$

Esto significa que para producir 1 mol de Na cuyo peso sería 23 g, se necesitan 1 mol de electrones. La carga de 1 mol de electrones recibe el nombre de faraday (*F*) y su valor es:

$$F = 1{,}60 \times 10^{-19}\ \text{C/electrón} \times 6{,}02 \times 10^{23}\ \text{electrones/mol} = 96.485\ \text{C/mol}$$

Normalmente, para realizar los cálculos se considera el valor de 96.500 C para la constante de Faraday. En el caso del Cl_2, para obtener 1 mol de Cl_2 (70,9 g) se requieren 2 moles de electrones, o sea, $2 \times 96.500\ C = 193.000\ C$.

Para determinar la carga eléctrica que pasa por una celda electrolítica debemos tener en cuenta que es función de la intensidad de la corriente (I), medida en amperios y del tiempo (t) medido en segundos, durante el cual circula la electricidad por la celda:

$$\text{Carga (C)} = I \times t$$

El número de moles de electrones será:

$$\text{Número de moles de electrones} = \frac{C}{F}$$

La electrólisis encuentra aplicaciones importantes en la industria como por ejemplo, la **electrodeposición,** proceso que consiste en el recubrimiento de un metal con una fina capa de otro metal, con el objeto de evitar la corrosión del metal que se recubre, o simplemente con un fin deco-

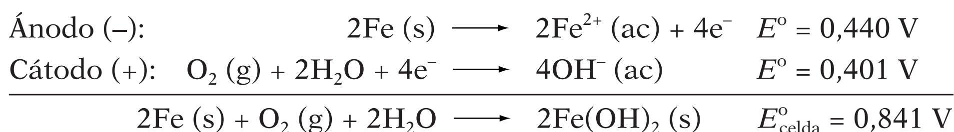
rativo. Por ejemplo, se utilizan sales de plata como electrolitos para realizar el plateado de objetos (cubiertos, bisutería, etc.) formados principalmente con hierro y que posteriormente por electrólisis son recubiertos de plata metálica. Mediante este proceso también se realiza el cromado de multitud de objetos, principalmente de acero que son bañados previamente con una capa de cobre o níquel y posteriormente se les aplica un baño de cromo.

6.8. CORROSIÓN

La **corrosión** se considera como el deterioro que sufren los materiales (especialmente metales) por la acción del medio ambiente, a través de reacciones químicas o electroquímicas. Uno de los ejemplos más conocido del proceso de corrosión es la herrumbre del hierro que afecta a diversas construcciones como puentes, edificios, medios de transporte (barcos, coches, etc.). Debido a los enormes costes económicos que supone no sólo la sustitución o reparación de los elementos corroídos, sino también los medios que deben emplearse para evitar esa corrosión, hace que el conocimiento de las reacciones que la producen sea tan importante.

La corrosión puede producirse por **oxidación directa**, que consiste en una reacción de oxidación del metal en ausencia de humedad. El oxígeno que actúa como oxidante ejerce una acción directa sobre el metal provocando la formación de óxidos en toda su superficie. Este tipo de corrosión ocurre en metales a altas temperaturas en presencia de gases o vapores carentes de humedad, actuando como ánodo la superficie metálica y como cátodo una capa de moléculas de O_2.

Aunque, normalmente se produce la denominada **corrosión electroquímica**, donde el metal se encuentra en medios electrolíticos como agua, disoluciones salinas, humedad atmosférica, etc. Por ejemplo, en la corrosión del hierro se forma la herrumbre u orín que es una sustancia de color marrón-pardo, de formula $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$. Los objetos de hierro se comportan como una pila, donde una zona actuará de ánodo produciéndose iones Fe^{2+} por la oxidación de Fe y electrones, que irán a la otra zona que actúa como cátodo, y donde se produce la reacción de reducción del oxígeno de la atmósfera disuelto en agua y que se encuentra en la superficie.

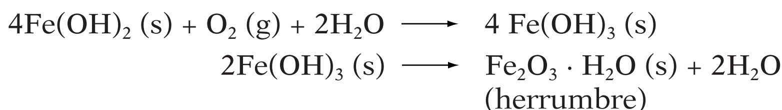


Ánodo (–): $2Fe\ (s) \longrightarrow 2Fe^{2+}\ (ac) + 4e^-$ $\quad E^o = 0{,}440$ V

Cátodo (+): $O_2\ (g) + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-\ (ac)$ $\quad E^o = 0{,}401$ V

$2Fe\ (s) + O_2\ (g) + 2H_2O \longrightarrow 2Fe(OH)_2\ (s)$ $\quad E^o_{celda} = 0{,}841$ V

El potencial de la celda será E^{o}_{celda} = 0,841 V, lo que indica que la reacción es espontánea en condiciones estándar. El hidróxido de hierro (II) formado, en presencia de agua y oxígeno, se oxida a óxido de hierro (III), que se transforma cuando se hidrata en la conocida herrumbre.



$$4Fe(OH)_2\ (s) + O_2\ (g) + 2H_2O \longrightarrow 4\ Fe(OH)_3\ (s)$$
$$2Fe(OH)_3\ (s) \longrightarrow Fe_2O_3 \cdot H_2O\ (s) + 2H_2O$$
(herrumbre)

El óxido de hierro (herrumbre) es una capa muy porosa que se resquebraja y elimina fácilmente, dejando la superficie de hierro continuamente expuesta al aire y humedad, lo que conduce al deterioro total de los elementos de hierro que se encuentran en el medio ambiente. En cambio, en otros metales como el aluminio, la capa de óxido (Al_2O_3) que se forma en la superficie les sirve de protección. Esto se debe a que esta capa de Al_2O_3 es muy densa y resistente, por lo que impide que el metal esté en contacto con el oxígeno y el agua evitando la corrosión.

Protección contra la corrosión

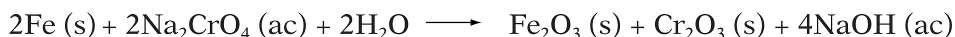
Existen diversas formas de protección de los metales frente a la corrosión como son los recubrimientos, inhibidores, protección catódica y protección anódica.

• **Recubrimientos**: pueden ser compuestos orgánicos como pinturas, barnices o polímeros que actúan como barreras, o bien inorgánicos como compuestos cerámicos y vidrio. Además, existen también los recubrimientos con láminas metálicas donde las capas de metal actúan como ánodos y se corroen en lugar del metal que se ha recubierto. Por ejemplo, se utiliza el cinc para recubrir el acero (acero galvanizado), de forma que se oxida el cinc en lugar del acero y se forma una capa protectora que impide que el acero se corroa aunque la capa protectora se rompa, debido a que el cinc se oxida con más facilidad que el acero. También se utilizan otros metales como el estaño para proteger al acero, sin embargo en este caso la protección sólo ocurre si la capa de recubrimiento de estaño está intacta. Cuando se forman grietas en la capa, el acero queda expuesto y al ser más fácilmente oxidable que el estaño, el acero se oxida.

• **Inhibidores**, son sustancias químicas que se adicionan en pequeñas concentraciones a medios corrosivos para disminuir la velocidad de corrosión. Pueden ser compuestos inorgánicos como nitritos, cromatos, etc., o bien, compuestos como aceites y grasas que se adsorben en la superficie del metal.

• **Protección catódica**, se realiza eligiendo un metal que actúe como ánodo y por tanto sufra la oxidación. Se utiliza para proteger tuberías, tanques, oleoductos, etc., de hierro que se encuentran en contacto con el agua o en suelos húmedos. El material a proteger se conecta mediante un cable con una barra de magnesio o de otro metal más activo (aluminio, cinc, etc.) que se comporta como ánodo, siendo éste el que se oxida y se disuelve progresivamente. Por otro lado, en la superficie de hierro se produce una reacción de reducción al actuar como cátodo, debido a los electrones que recibe procedentes de la oxidación del metal activo. En el proceso de protección catódica, el metal utilizado para la oxidación se conoce como ánodo de sacrificio y se utiliza porque es más barato y fácil sustituir estas barras de metal que por ejemplo, una tubería completa.

• **Protección anódica**, consiste en la corrosión de la superficie del metal hasta que se forma una capa protectora, normalmente de productos de corrosión como los óxidos, que impiden una oxidación posterior. Por ejemplo, el hierro de la superficie se oxida con sales de cromato dando óxidos de Fe (III) y Cr (III), que forman un recubrimiento que protege al hierro frente a la oxidación posterior.



$$2Fe\ (s) + 2Na_2CrO_4\ (ac) + 2H_2O \longrightarrow Fe_2O_3\ (s) + Cr_2O_3\ (s) + 4NaOH\ (ac)$$

También si el hierro se sumerge en ácido nitrico concentrado, se forma una capa protectora de hidróxido de hierro.

Ejercicios de autocomprobación

1. Indicar el agente oxidante y reductor en cada una de las reacciones siguientes:


a) $8Cl_2 + 8H_2S \longrightarrow S_8 + 16H^+ + 16Cl^-$


b) $S_2O_3^{2-} + 4Cl_2 + 5H_2O \longrightarrow 2HSO_4^- + 8H^+ + 8Cl^-$


c) $CuO + H_2 \longrightarrow Cu + H_2O$


d) $2MnO_4^- + H_2O_2 + 6H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 4H_2O + 3O_2$

2. La eliminación del exceso de hierro en el agua potable se realiza mediante la precipitación de $Fe(OH)_3$ (s) en una disolución básica. Para ello, previamente se debe alcalinizar la disolución y posteriormente, mediante una reacción redox transformar el Fe^{2+} a Fe^{3+} con iones hipoclorito, OCl^-. Ajuste por el método del ion-electrón la reacción redox que tienen lugar en medio básico.


$$Fe^{2+} + OCl^- \longrightarrow Fe^{3+} + Cl^-$$

3. Una celda galvánica está compuesta por un electrodo de Zn y un electrodo de Cu, sumergidos en una disolución de ácido sulfúrico de pH = 4 y a una temperatura de 25 °C. Un electrodo se oxida y en el otro se produce una reacción de reducción en la que se forma H_2.

a) ¿Cual será la reacción de oxidación y por qué?

b) Determinar el potencial de la celda cuando la concentración de la sal que se forma es de 0,1 M.

Datos: $E^o_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76$ V

$E^o_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34$ V

4. ¿Cuántos gramos de cromo se depositarán sobre un electrodo, en una celda electrolítica con una disolución acuosa de óxido de cromo (VI), en medio ácido, si utilizamos una corriente de 10 amperios durante 3 horas? Masa atómica Cr = 52.

Soluciones a los ejercicios de autocomprobación

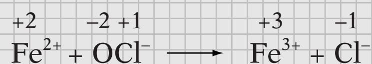
1. *a)* El Cl_2 es el agente oxidante y por tanto se reduce. El número de oxidación disminuye de 0 en el Cl_2 a –1 en el ion Cl^-. El reductor es el sulfuro de hidrógeno, puesto que el número de oxidación del S pasa de –2 en el H_2S a 0 en la molécula de S_8.

b) El ion tiosulfato, $S_2O_3^{2-}$, es el reductor. El número de oxidación del S aumenta de +2 en el $S_2O_3^{2-}$, a +6 en el HSO_4^- y el oxidante es el Cl_2 que disminuye su número de oxidación de 0 en el Cl_2 a –1 en el ion Cl^-.

c) El hidrógeno es el reductor en esta reacción aumentando su número de oxidación de 0 a +1. El CuO es el agente oxidante, disminuyendo el número de oxidación del Cu de +2 a 0 en el Cu.

d) El ion permanganato, MnO_4^- es el agente oxidante. Su número de oxidación disminuye de +7 en el MnO_4^- a +2 en el ion Mn^{2+}. En este caso el H_2O_2 se comporta como agente reductor, aumentando el número de oxidación del oxígeno de –1 en el H_2O_2 a 0 en el O_2.

2. **Etapa 1.** Se identifican las especies que se oxidan o reducen por determinación de los átomos que modifican su número de oxidación.



$$\overset{+2}{Fe^{2+}} + \overset{-2\;+1}{OCl^-} \longrightarrow \overset{+3}{Fe^{3+}} + \overset{-1}{Cl^-}$$

El número de oxidación del átomo de hierro aumenta de +2 en el Fe^{2+} a +3 en el Fe^{3+}. El número de oxidación del Cl disminuye de +1 en el ion hipoclorito OCl^-, a –1 en el Cl^-.

Etapa 2. Escribir las semirreacciones correspondientes a la oxidación y la reducción. La semirreacción de oxidación es la de Fe^{2+} a Fe^{3+} puesto que se produce un aumento del número de oxidación y la reacción de reducción es la del OCl^- a Cl^- ya que disminuye el número de oxidación.

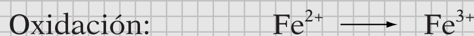


Oxidación: $Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$



Reducción: $OCl^- \longrightarrow Cl^-$

Etapa 3. Se ajusta el número de átomos en cada semirreacción, empezando por los átomos diferentes de oxígeno e hidrógeno. Posteriormente se ajustan los átomos de oxígeno con moléculas de H_2O y los de hidrógeno con iones H^+.



Oxidación: $Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$



Reducción: $OCl^- + 2H^+ \longrightarrow Cl^- + H_2O$

Etapa 4. Ajuste de las cargas en cada semireacción.

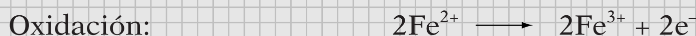


Oxidación: $Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + 1e^-$



Reducción: $OCl^- + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow Cl^- + H_2O$

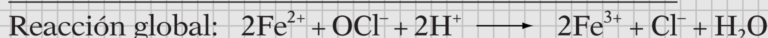
Etapa 5. Combinación de las semirreacciones ajustadas para obtener la reacción general neta de oxidación-reducción. Debemos multiplicar por 2 la semirreacción de oxidación.



Oxidación: $2Fe^{2+} \longrightarrow 2Fe^{3+} + 2e^-$



Reducción: $OCl^- + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow Cl^- + H_2O$



Reacción global: $2Fe^{2+} + OCl^- + 2H^+ \longrightarrow 2Fe^{3+} + Cl^- + H_2O$

Etapa 6. Al estar en medio básico se suman OH^- a ambos lados de la reacción general neta, combinando los H^+ con los OH^- para dar H_2O.



$$2Fe^{2+} + OCl^- + 2H^+ + 2OH^- \longrightarrow 2Fe^{3+} + Cl^- + H_2O + 2OH^-$$



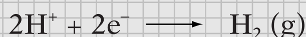
$$2Fe^{2+} + OCl^- + 2H_2O \longrightarrow 2Fe^{3+} + Cl^- + H_2O + 2OH^-$$

Posteriormente se simplifica, restando una molécula de H_2O en cada lado.



$$2Fe^{2+} + OCl^- + H_2O \longrightarrow 2Fe^{3+} + Cl^- + 2OH^-$$

3. *a)* La reacción de reducción en la que se produce hidrógeno debe ser:



$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2\ (g)$$

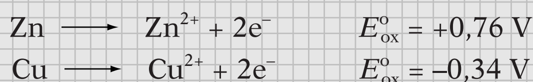
donde se ha visto que el potencial que se le asigna es cero ($E^o = 0$).

Para determinar si la reacción de oxidación corresponde al electrodo de Zn o al de Cu debemos tener en cuenta sus potenciales de oxidación, puesto que se ha visto que el potencial de la celda es:

$$E^{o}_{celda} = E^{o}_{ox} + E^{o}_{red}$$

y que para que la reacción sea espontánea, el valor de $E^{o}_{celda} > 0$.

Si se consideran las dos posibles reacciones de oxidación:



$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^{-} \qquad E^{o}_{ox} = +0,76\ V$$

$$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^{-} \qquad E^{o}_{ox} = -0,34\ V$$

La reacción de oxidación sería la del cinc,

$$E^{o}_{celda} = E^{o}_{Zn/Zn^{2+}} + E^{o}_{H^{+}/H_2} = +0,76 + 0 = 0,76\ V$$

porque es con la que obtenemos un valor positivo y, por tanto, será la reacción espontánea.

b) Para determinar el E^{o}_{celda} de la reacción global



$$Zn\ (s) + 2H^{+}\ (ac) \longrightarrow Zn^{2+}\ (ac) + H_2\ (g)$$

Sustituimos en la ecuación de Nernst

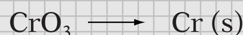
$$E^{o}_{celda} = E^{o} - \frac{0,0592}{n} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[H^{+}]^{2}}$$

Sabiendo que $E^{o} = 0,76$ V, n= 2 y los valores de las concentraciones son:

$[Zn^{2+}] = 0,1$ y la de $[H^{+}] = 10^{-4}$, ya que el pH = –log $[H^{+}] = 4$

$$E^{o}_{celda} = 0,76 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{0,1}{(10^{-4})^{2}} = 0,55\ V$$

4. La reacción que tiene lugar en el cátodo de la celda electrolítica es la siguiente:



$$CrO_3 \longrightarrow Cr\ (s)$$

Se debe ajustar por el método del ión-electrón.



$$CrO_3 + 6H^+ + 6e^- \longrightarrow Cr\ (s) + 3H_2O$$

Como se sabe que la intensidad de corriente es de 10 A y el tiempo 3 h (10.800 s), podemos conocer la cantidad de carga que pasa por la celda:

$$\text{Carga (C)} = I \times t = 10\ A \times 10.800\ s = 108.000\ C$$

Para determinar el número de moles de electrones implicados en la reacción, debemos tener en cuenta que 1 mol de e^- = 96.500 C, por tanto:

$$108.000\ C \times \frac{1\ \text{mol de } e^-}{96.500\ C} = 1{,}12\ \text{mol } e^-$$

Según la reacción ajustada anteriormente, para obtener 1 mol de Cr se necesitan 6 moles de electrones, como tenemos 1,12 moles de e^- se obtendrán:

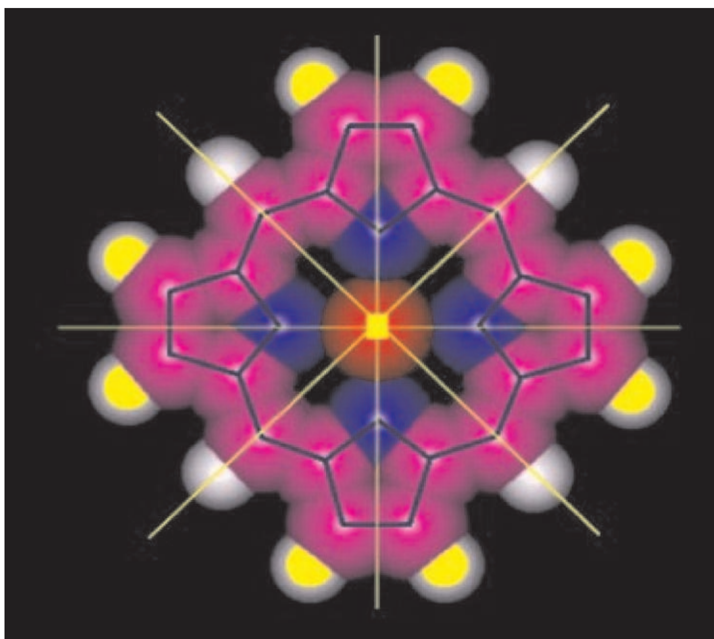
$$1{,}12\ \text{mol de } e^- \times \frac{1\ \text{mol de Cr}}{6\ \text{mol de } e^-} = 0{,}19\ \text{mol Cr}$$

A partir de los moles de Cr obtenidos podemos calcular los gramos de Cr:

$$0{,}19\ \text{mol de Cr} \times \frac{52\ \text{g de Cr}}{\text{mol de Cr}} = 9{,}88\ \text{g de Cr}$$

Tema 7
QUÍMICA DEL CARBONO

Concepción López García



Simetría en nuestras venas: núcleo central del grupo hemo, el centro activo de la hemoglobina que oxigena nuestras células

SUMARIO

OBJETIVOS

1. Evaluar la importancia de los compuestos orgánicos.
2. Distinguir los tipos de hibridación del átomo de carbono así como las diferentes series de compuestos a las que da lugar.
3. Clasificar los compuestos orgánicos basándose en el grupo funcional presente en su molécula.
4. Nombrar compuestos orgánicos de estructura sencilla.
5. Analizar las similitudes y diferencias de los compuestos orgánicos.
6. Establecer las propiedades y la reactividad de las moléculas orgánicas en base a los grupos funcionales que poseen.

7.1. EL ESTUDIO DE LA QUÍMICA ORGÁNICA

La Química del Carbono, también llamada **Química Orgánica**, es la parte de la Química que estudia las propiedades y la reactividad de un elevado número de compuestos que fundamentalmente contienen carbono en su composición (excepciones importantes son el monóxido de carbono, el dióxido de carbono, los carbonatos y los bicarbonatos que se consideran compuestos inorgánicos). Debido a la capacidad que presenta el átomo de carbono para unirse consigo mismo y con otros elementos, la Química Orgánica abarca un gran número de compuestos que están presentes en, prácticamente, todos los aspectos de la vida humana. En los procesos que tienen lugar en el organismo están implicados compuestos orgánicos tales como enzimas, hormonas, proteínas, ácidos nucleicos, etc.; la ropa que usamos, ya sea de origen natural (algodón, lana) o sintético (nylon, poliéster) está constituida por compuestos de carbono; muchos materiales de uso cotidiano como la gasolina, gas natural, plásticos; la mayoría de los fármacos que ayudan a aliviar el dolor y a curar las enfermedades, los detergentes, los plaguicidas que ayudan a eliminar muchos agentes que difunden enfermedades también son compuestos orgánicos.

Según *Chemical Abstracts*, publicación que recoge y clasifica la bibliografía de la Química, existen más de diez millones de compuestos orgánicos y cada año se preparan más de cien mil compuestos nuevos. Para facilitar su estudio, los químicos orgánicos los clasifican en función del **grupo funcional** presente. Compuestos diferentes que contengan el mismo grupo o grupos conducirán a reacciones similares.

Grupo funcional: *átomo o grupo de átomos que aporta a la molécula una determinada reactividad.*

Por lo general existe más de una forma para nombrar los compuestos orgánicos. Desde un punto de vista histórico, se desarrollaron nombres

comunes para muchos compuestos, que por estar muy arraigados, son oficialmente aceptados; pero, para lograr que la nomenclatura fuera más sistemática, *la **I**nternational **U**nion of **P**ure **A**pplied **C**hemistry* (IUPAC) propuso ciertas reglas de nomenclatura denominadas **reglas de la IUPAC** con las que se consigue nombrar inequívocamente cualquier compuesto orgánico. En este Tema no entraremos en profundidad en la nomenclatura de estos compuestos y sólo se mencionarán aquellas reglas que nos van a permitir reconocerlos y diferenciarlos entre sí.

En la Tabla 7.1 se recogen una selección de grupos funcionales, la clase de compuestos a que dan lugar, su estructura general y un ejemplo de cada uno de ellos.

7.2. EL ÁTOMO DE CARBONO

El átomo de carbono ocupa el sexto lugar en el sistema periódico, por lo que su configuración electrónica en el estado fundamental es: $1s^2\,2s^2\,2p_x^1\,2p_y^1\,2p_z^0$, lo que indica que su capa de valencia posee cuatro electrones. La distribución energética de los electrones se representa en la Figura 7.1.

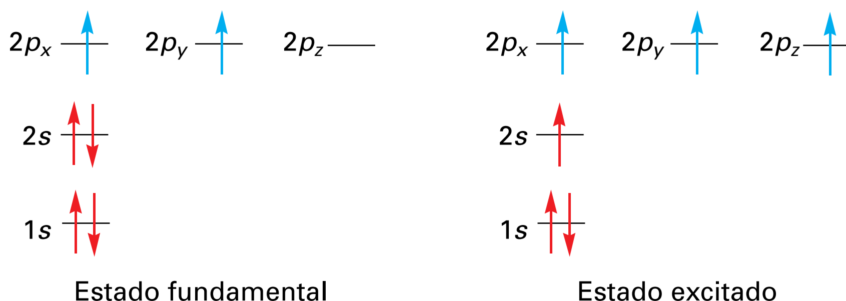


FIGURA 7.1. Distribución electrónica del átomo de carbono en los estados fundamental y excitado.

Según la disposición correspondiente al estado fundamental, cabría esperar que el átomo de carbono fuera bivalente y que, por ejemplo, formara con el hidrógeno un hidruro de fórmula CH_2, por solapamiento de cada uno de los orbitales $2p$ con los orbitales $1s$ de dos átomos de hidrógeno; sin embargo, en los compuestos orgánicos el carbono es tetravalente, es decir, aporta cuatro electrones. Para ello, es necesario que un electrón del orbital $2s$ pase a ocupar el orbital $2p_z$ vacío, quedando su configuración electrónica en el estado excitado de la siguiente forma: $1s^2\,2s^1\,2p_x^1\,2p_y^1\,2p_z^1$. La energía necesaria para promover un electrón de

TABLA 7.1. Grupos funcionales más comunes

Compuesto	Estructura general	Grupo funcional	Ejemplo
Alcanos	$R-H$	Ninguno	$CH_3CH_2CH_3$ Propano
Alquenos	$(R^1)(R^3)C=C(R^2)(R^4)$	$>C=C<$	$(CH_3)(CH_3)C=CH_2$ 2-Metilpropeno
Alquinos	$R^1-C\equiv C-R^2$	$-C\equiv C-$	$CH_3-C\equiv C-CH_3$ 2-Butino
Compuestos aromáticos	R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6		CH_2CH_3 Etil benceno
Halogenuros de alquilo	$R-X (X = F, Cl, Br, I)$	$-X$	CH_3CH_2Cl Cloruro de etilo
Alcoholes	$R-OH$	$-OH$	CH_3CH_2OH Etanol
Éteres	R^1-O-R^2	$-O-$	$CH_3CH_2OCH_3$ Etil metil éter
Aldehídos	$R-CO-H$	$-C(=O)-H$	CH_3COH Acetaldehído
Cetonas	R^1-CO-R^2	$-C(=O)-$	CH_3COCH_3 Propanona
Ácidos carboxílicos	$R-COOH$	$-C(=O)-OH$	CH_3CH_2COOH Ácido propanoico
Ésteres	R^1-COOR^2	$-C(=O)-O-$	$CH_3CH_2COOCH_3$ Propanoato de metilo
Aminas	$R^1-N(R^3)-R^2$	$-N<$	$(CH_3CH_2)_3N$ Trietilamina
Amidas	$R^1-C(=O)-N(R^2)(R^3)$	$-C(=O)-N<$	$C_6H_5CONH_2$ Benzamida
Nitrilos	$R-C\equiv N$	$-C\equiv N$	CH_3CN Acetonitrilo

un orbital 2*s* a otro 2*p* de mayor energía, es inferior a la energía que se desprende al formar los enlaces. Todo ello, justifica la tetravalencia del carbono pero, para poder explicar la geometría molecular de los compuestos orgánicos hay que recurrir a la teoría de la hibridación de los orbitales atómicos.

7.2.1. Tipos de hibridación de los orbitales atómicos del átomo de carbono

Hibridación sp^3

Cuando un átomo de carbono se combina con otros cuatro átomos, además de la promoción de un electrón que hemos visto anteriormente, tiene lugar la hibridación sp^3 o tetragonal, que consiste en la mezcla o hibridación del orbital 2*s* con los tres orbitales 2*p*, para dar lugar a cuatro orbitales híbridos idénticos que se orientan en el espacio hacia los vértices de un tetraedro.

Cuando los cuatro orbitales híbridos del carbono interaccionan con los orbitales 1*s* de los átomo de hidrógeno, se forman cuatro enlaces σ fuertes carbono-hidrógeno con ángulos de 109,5°. En la Figura 7.2 está representada la molécula del metano. Los orbitales híbridos del carbono también pueden interaccionar con otro orbital sp^3 de otro átomo de carbono distinto para formar cadenas.

Hibridación sp^2

En la hibridación sp^2 o trigonal la mezcla tiene lugar únicamente entre el orbital *s* y dos orbitales *p*, quedando el tercer orbital *p* sin hibridar. Los tres orbitales híbridos sp^2 formados se sitúan en el mismo plano y los ejes de sus lóbulos se dirigen hacía los vértices de un triángulo equilátero formando ángulos de 120° quedando el orbital sin hibridar perpendicular al plano de los tres orbitales híbridos. Esta hibridación es típica en los átomos de carbono unidos a otros tres átomos, a uno de ellos con un doble enlace como en la molécula de etileno que se muestra en la Figura 7.2.

Hibridación sp

Por último, el tercer tipo de hibridación que puede experimentar un átomo de carbono es la hibridación *sp* o digonal, en la que se produce la

mezcla del orbital *s* con sólo uno de los tres orbitales *p*. Los dos orbitales híbridos resultantes se orientan en línea recta, formando un ángulo de 180°, quedando los dos orbitales *p* sin hibridar formando ángulos de 90°, entre sí y con el eje de los dos orbitales híbridos *sp*. Esta hibridación tiene lugar en la **serie homóloga** de los alquinos. En la Figura 7.2 se representa la molécula de acetileno.

> ***Serie homóloga:*** *Conjunto de compuestos que tienen el mismo grupo funcional.*

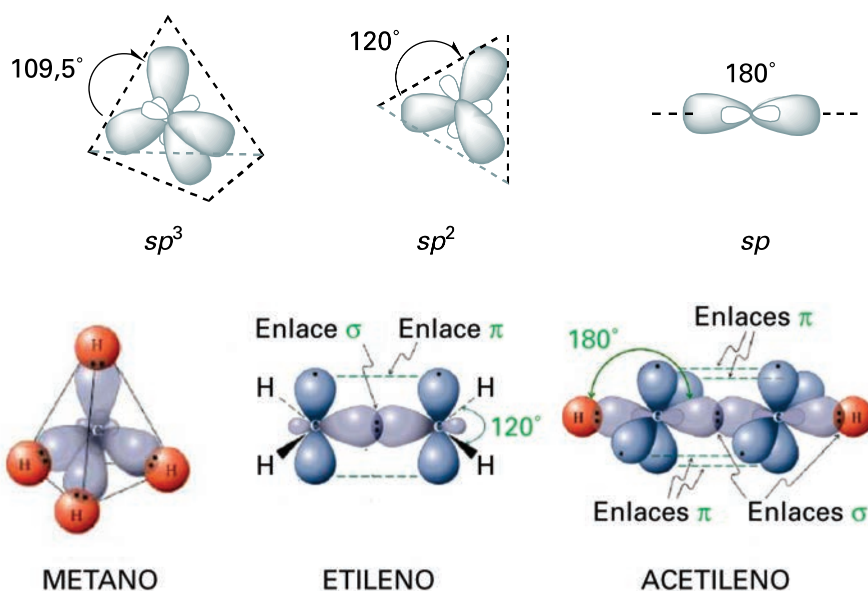
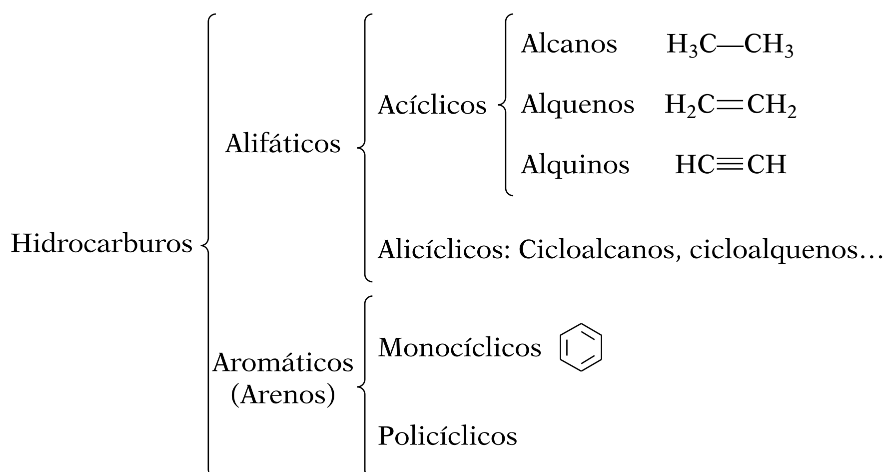


FIGURA 7.2. Tipos de hibridaciones y formaciones de enlace σ y π en las moléculas de metano (CH_4), etileno ($H_2C = CH_2$) y acetileno ($HC \equiv CH$).

7.3. HIDROCARBUROS

Los **hidrocarburos** son compuestos que contienen únicamente carbono e hidrógeno y se pueden considerar los esqueletos base en los que se insertan los grupos funcionales. Al igual que el resto de los compuestos orgánicos se pueden clasificar en dos grandes grupos, alifáticos y aromáticos:



ESQUEMA 7.1. Clasificación de los hidrocarburos.

Los hidrocarburos se encuentran en la naturaleza formando parte del gas natural y del petróleo y muchos productos de uso cotidiano se obtienen a partir de estas sustancias.

7.3.1. Hidrocarburos alifáticos

En los hidrocarburos alifáticos, los átomos de carbono están unidos por enlaces sencillos, dobles o triples formando cadenas o ciclos y se subdividen según se indica en el esquema 7.1.

Alcanos

Con el nombre genérico de **alcanos** o **parafinas** se conocen todos aquellos hidrocarburos que responden a la fórmula general C_nH_{2n+2} donde n son números naturales: 1,2,3,... Son hidrocarburos alifáticos con el máximo grado de hidrogenación por lo que se llaman hidrocarburos saturados. Todos sus carbonos presentan hibridación sp^3 y todos los enlaces de la molécula son enlaces σ (ver Figura 7.2)

Los cuatro primeros términos de los alcanos no ramificados se denominan **metano**, **etano**, **propano** y **butano**. Los miembros superiores no ramificados de esta serie se nombran con el numeral griego, que indica el número de átomos de carbono **penta** (5), **hexa** (6), **hepta** (7),

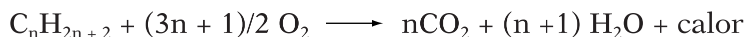
etc., y la terminación **-ano**, con elisión de la **a** terminal del término numérico.

Los hidrocarburos con cuatro o mas átomos de carbono pueden presentar también estructuras ramificadas y cada una de las ramificaciones procede de la pérdida de un átomo de hidrógeno del hidrocarburo correspondiente y se denomina **radical alquilo** (R-). Los nombres de estos radicales se forman sustituyendo la terminación -**ano** del nombre del alcano por -**ilo**. Por ejemplo, el **radical metilo,** $–CH_3$, se forma por la pérdida de un átomo de hidrógeno del metano, CH_4.

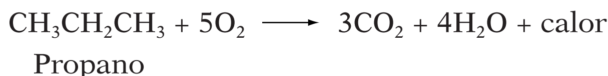
Propiedades y reacciones de los alcanos

Los alcanos son compuestos de baja polaridad, insolubles en agua y poco solubles en disolventes polares. Son poco reactivos debido a la estabilidad de sus enlaces.

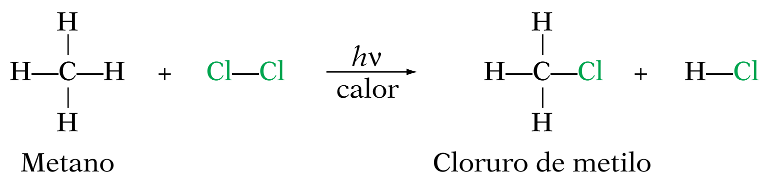
La reacción más utilizada es la **combustión.** La combustión es la reacción con oxígeno para formar agua y dióxido de carbono. Estas reacciones son muy exotérmicas y el calor liberado se denomina calor de combustión:



Por ejemplo:



Otra reacción típica de estos compuestos es la **halogenación** que consiste en el tratamiento de un alcano con un halógeno en presencia de luz ultravioleta o altas temperaturas:



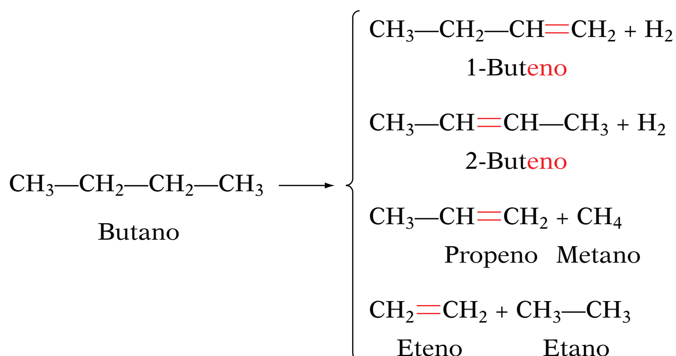
Los productos que se obtienen son halogenuros de hidrógeno y el derivado halogenado correspondiente denominado halogenuro de alquilo (ver sección 7.4). Uno de los grandes inconvenientes de esta reacción, es la

dificultad que existe para controlarla y normalmente, se obtienen mezclas de derivados polihalogenados:



$$CH_3—CH_3 + Cl_2 \xrightarrow{hv} CH_3—CH_2Cl + ClCH_2—CH_2Cl + Cl_2CH—CH_2Cl, \text{ etc.}$$

La descomposición térmica (*pirólisis*) de alcanos, conocida en la industria química con el nombre de **craqueo**, se lleva a cabo a temperaturas superiores a los 500 °C y altas presiones (20 atm), pero es posible aumentar el rendimiento del proceso, en condiciones más suaves de presión y temperatura, trabajando con catalizadores adecuados. Mediante este proceso se obtienen alcanos de menor peso molecular, hidrocarburos ramificados y alquenos:



Este proceso tiene gran aplicación en la industria, ya que permite fragmentar hidrocarburos de alto peso molecular en otros más ligeros que sirven para la preparación de combustibles, como por ejemplo las gasolinas.

Alquenos

Los **alquenos**, también llamados olefinas, son hidrocarburos alifáticos no saturados que se caracterizan por tener al menos un doble enlace carbono-carbono. Tienen la fórmula general C_nH_{2n}, donde n = 2,3,... El alqueno más sencillo es el eteno C_2H_4 (comúnmente llamado etileno), en donde los dos átomos de carbono tienen hibridación sp^2 y el doble enlace está formado por un enlace σ y uno π (ver Figura 7.2).

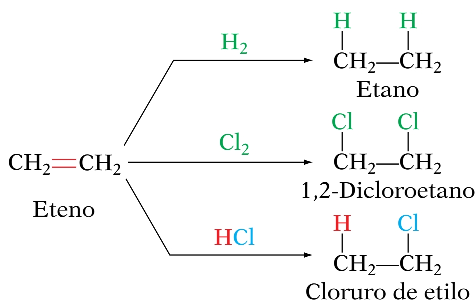
Los alquenos se nombran de modo similar a los alcanos, cambiando el sufijo **-ano** por **-eno** pero, además, hay que indicar las posiciones de los dobles enlaces carbono-carbono mediante números. La cadena prin-

cipal es aquella, que siendo la más larga, contenga el doble enlace y se comienza a numerar de manera que a éste le corresponda el número más bajo posible. En la Figura 7.3. se muestran algunos ejemplos.

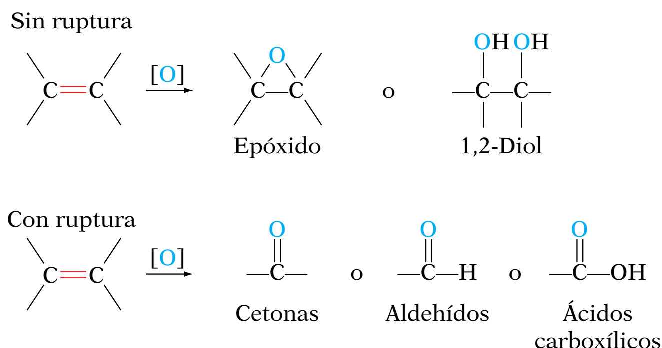
Propiedades y reacciones de los alquenos

Las propiedades físicas de los alquenos son muy similares a las de los alcanos. Son ligeramente más solubles en agua que los alcanos y son solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos. Sus puntos de ebullición son, en general, un poco mas altos que los de los alcanos correspondientes.

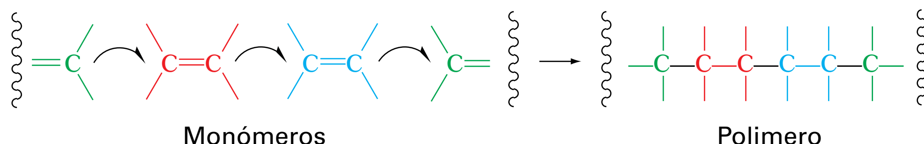
El doble enlace confiere a los alquenos una mayor reactividad respecto a los alcanos. Las reacciones típicas de los alquenos son las de **adición** de reactivos a los enlaces π.



A diferencia de los alcanos, los alquenos pueden ser oxidados con facilidad por una variedad de compuestos tales como $KMnO_4$, O_3, OsO_4, etc. En condiciones suaves (en frío y con el agente oxidante diluido) se obtienen epóxidos o dioles y en condiciones enérgicas (en caliente y con el reactivo concentrado) se produce además de la oxidación del enlace π, la ruptura del enlace σ para dar cetonas, aldehídos o ácidos carboxílicos:



El etileno es un compuesto de gran importancia industrial debido a que se utiliza en grandes cantidades para preparar polímeros sintéticos y otros muchos compuestos orgánicos. Por ejemplo, el etileno, tetrafluoroetileno, cloruro de vinilo (cloroeteno) y estireno (fenileteno) son los monómeros de partida para la obtención de polietileno, teflón, policloruro de vinilo (PVC) y poliestireno, respectivamente (ver Tema 12).



Alquinos

Los **alquinos** son también hidrocarburos alifáticos no saturados que contienen al menos un enlace triple carbono-carbono. Tienen la fórmula general C_nH_{2n-2}, donde n = 2,3,... El más sencillo es el etino C_2H_2 (conocido como acetileno), tiene hibridación *sp* y su estructura se encuentra en la Figura 7.2.

Se nombran igual que los alquenos pero sustituyendo la teminación, **-eno** por **-ino** e indicando la posición del triple enlace con el número más bajo posible.

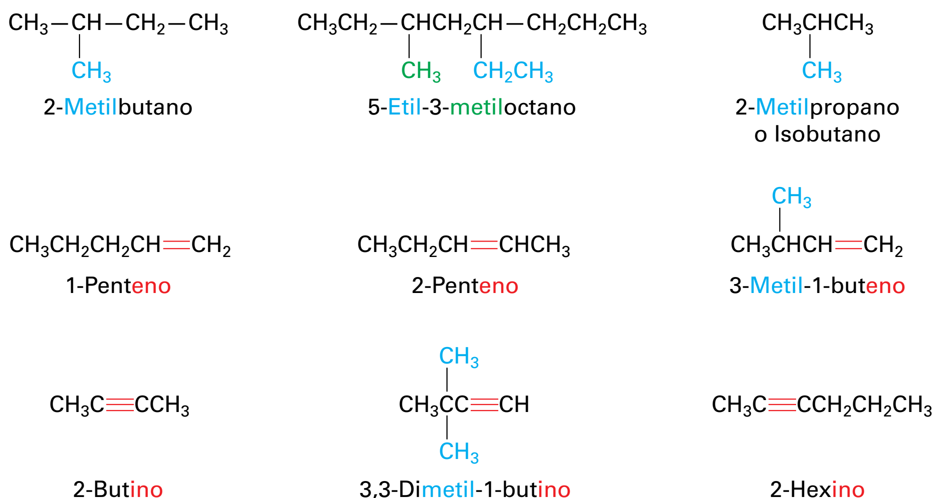
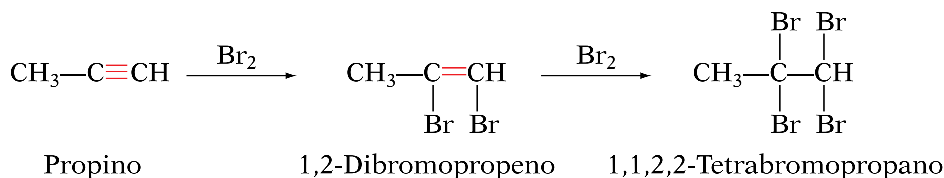


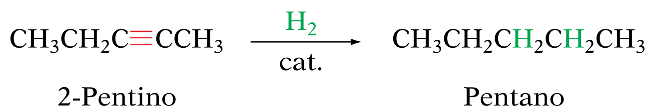
FIGURA 7.3. Ejemplos de hidrocarburos alifáticos acíclicos.

Propiedades y reacciones de los alquinos

Los alquinos tienen propiedades físicas similares a las de los alquenos y alcanos, son también insolubles en agua pero bastante solubles en disolventes orgánicos. La reactividad de estos compuestos es muy parecida a la de los alquenos y, por lo tanto, serán también atacados por reactivos **electrófilos** (sustancias que reaccionan buscando electrones). Los alquinos dan reacciones de adición para dar derivados con doble enlace cuando se adiciona un mol de reactivo, y derivados de los alcanos cuando se adicionan dos moles:



Los alquinos se convierten fácilmente en alcanos por adición de hidrógeno en presencia de un catalizador metálico como níquel, paladio o platino:



El acetileno es un producto de partida de gran importancia en la industria y su combustión va acompañada de un gran desprendimiento de energía por lo que se utiliza en los sopletes para cortar y fundir metales.

Hidrocarburos alicíclicos

Los hidrocarburos que tienen, al menos, un anillo formado por átomos de carbono se denominan **alicíclicos** (**ali**fáticos **cíclicos**), y al igual que los hidrocarburos alifáticos acíclicos, pueden ser saturados o no saturados. Los primeros se denominan cicloalcanos y los del segundo tipo, cicloalquenos y cicloalquinos.

La fórmula general de los **cicloalcanos** es C_nH_{2n} (donde n = 3,4,...). Las estructuras de los cuatro primeros miembros de la serie se representan en la Figura 7.4.

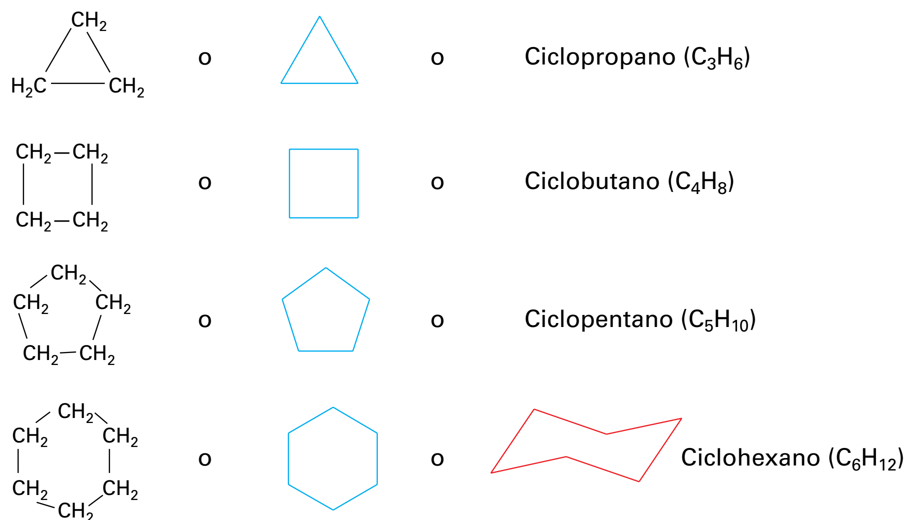


FIGURA 7.4. Fórmulas (estructural y abreviada) y nombres de los cuatro primeros cicloalcanos no sustituidos.

Se nombran anteponiendo el prefijo **ciclo-** al nombre del alcano que tiene el mismo número de átomos de carbono del anillo. La mayoría de los cicloalcanos no son planos sino que se encuentran plegados en una estructura tridimensional, como por ejemplo, el anillo de ciclohexano en la forma de *silla* (Fig. 7.4.). Algunos cicloalcanos se encuentran ampliamente distribuidos en la naturaleza y el ciclohexano es considerado una de las unidades estructurales más importantes y abundantes de la Química Orgánica.

Isomería

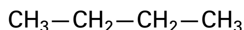
Entre los compuestos orgánicos es muy frecuente la existencia de isómeros que son compuestos que tienen idénticas fórmulas moleculares pero que se diferencian en la naturaleza u ordenación de los enlaces entre sus átomos o en la disposición de sus átomos en el espacio. Se conocen distintos tipos de isómeros:

Los isómeros **constitucionales** (estructurales), es decir, los isómeros que tienen diferente constitución, que a su vez se pueden clasificar en: *isómeros de esqueleto o de ramificación en cadena*; en *isómeros de posición,* si se diferencian en la distinta posición de sus grupos funcionales, y si los grupos funcionales son distintos, en *isómeros de función*.

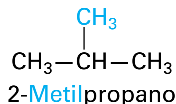
Isómeros constitucionales

De esqueleto





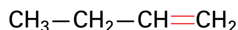
Butano



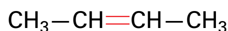
2-Metilpropano

De posición





1-Buteno



2-Buteno

De función





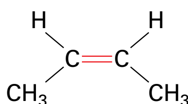
Dietil éter



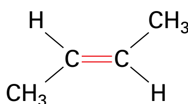
1-Butanol

Estereoisómeros

cis-trans



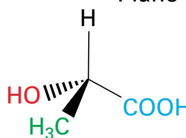
cis-2-Buteno



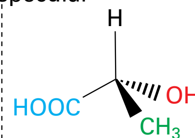
trans-2-Buteno

Enantiómeros

Plano especular



Ácido (+)láctico



Ácido (–)láctico

ESQUEMA 7.2. Tipos de isómeros.

En la serie de los alcanos, a medida que aumenta el número de átomos de carbono, el número de isómeros de esqueleto aumenta rápidamente. Por ejemplo, el butano, C_4H_{10}, tiene dos isómeros; el decano, $C_{10}H_{22}$, tiene 75 isómeros; y el alcano $C_{30}H_{62}$ tiene ¡400 millones o 4×10^8 isómeros! Obviamente, la mayoría de estos isómeros no existen en la naturaleza y no han sido sintetizados.

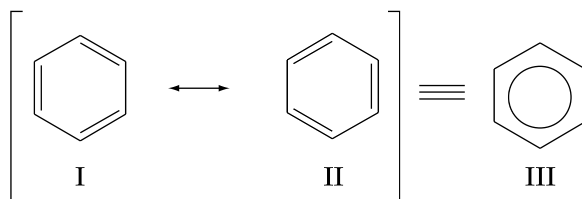
Los **estereoisómeros** son aquellos isómeros cuyos átomos están conectados en el mismo orden pero con una disposición espacial diferente; los que sólo se diferencian en la disposición respecto de un plano determinado se conocen como isómeros ***cis-trans*** [1] y aquellas moléculas que poseen un átomo de carbono unido a cuatro sustituyentes distintos pueden presentar dos isómeros diferentes que se denominan **enantiómeros.** Estos átomos de carbono se dice que son asimétricos y se les denomina centros quirales o centros estereogénicos. Por ejemplo, el ácido láctico tiene un

[1] La isomería ***cis-trans*** está presente en todos los alquenos que tienen distintos los dos sustituyentes de cada átomo de carbono del doble enlace, aunque pueden ser iguales a los del otro átomo de carbono como sucede en los dos 2-butenos del Esquema 7.2. En el isómero *cis*, los dos grupos metilo están al mismo lado del doble enlace, mientras que en el isómero *trans*, los dos grupos metilo tienen posiciones opuestas.

carbono asimétrico y presenta dos isómeros que son imágenes especulares, no superponibles, uno del otro (Esquema 7.2). La mezcla de los dos enantiómeros de este compuesto está presente en la leche y en algunas frutas y sólo una de sus formas enantiómeras está presente en la sangre y en el fluido muscular. A pesar de que los enantiómeros poseen propiedades físicas y químicas muy parecidas, la mayoría de las veces presentan actividades fisiológicas diferentes; estas moléculas se encuentran ampliamente distribuidas en los sistemas biológicos y son muy importantes en el diseño de fármacos.

7.3.2. Hidrocarburos aromáticos

El benceno, de fórmula molecular C_6H_6, es el sistema básico de los hidrocarburos aromáticos (**arenos**, es el nombre genérico de este tipo de hidrocarburos tanto monocíclicos como policíclicos). La estructura del benceno fue difícil de establecer durante mucho tiempo, así desde el año 1825 se conocía que el benceno presentaba varias insaturaciones en su molécula, pero hasta 1865 no hubo ninguna estructura que explicara su comportamiento. Fue en ese año, cuando Agust Kekulé propuso una estructura para el benceno como un hexágono regular con dobles enlaces conjugados. El benceno se describe como un híbrido entre dos estructuras de Kekulé (**I** y **II**); la estructura híbrida se representa con un círculo dentro del hexágono y es esta nueva fórmula (**III**), la que se utiliza, con frecuencia, para el benceno:



Esta forma de representación da idea de la gran simetría y equivalencia de todos lo átomos de carbono e hidrógeno, pero, para comprender del todo, la estructura del benceno, hay que recurrir a la teoría de los orbitales moleculares. Conforme a esta teoría, el benceno se describe como una molécula conjugada cíclica; los seis enlaces carbono-carbono son iguales, con una distancia de enlace intermedia entre un enlace doble y uno sencillo, y todos los ángulos de enlace son de 120°, como es de esperar para un hexágono regular. Los seis átomos de carbono tienen hibridación sp^2 y cada carbono tiene un orbital p, perpendicular al plano del

anillo, con un lóbulo por encima y otro por debajo ocupado por un electrón. Cada orbital *p* se superpone de igual modo con ambos orbitales *p* vecinos con lo que el resultado es que los seis electrones deslocalizados forman una nube π por encima y por debajo del anillo, tal como se muestra en la Figura 7.5:

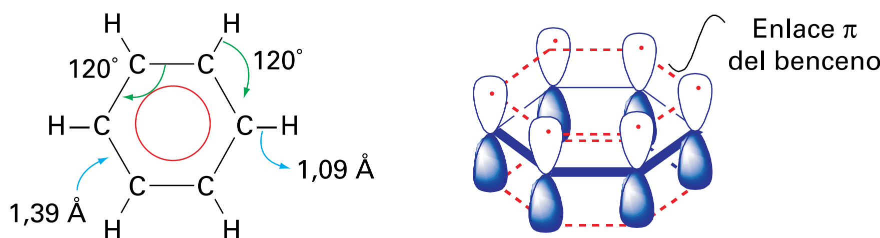


FIGURA 7.5. Representación de la estructura molecular y del orbital molecular enlazante del benceno.

La gran estabilidad de la molécula del benceno se conoce como **aromaticidad**. El significado de esta palabra ha cambiado mucho con el tiempo y ahora se refiere a una propiedad termodinámica y no a su olor.

Los derivados monosustituidos del benceno se nombran utilizando como nombre base **-benceno** y añadiendo el sustituyente como prefijo. Como todas las posiciones del benceno son equivalentes, existe un único derivado monosustituido y tres disustituidos: 1,2-, 1,3- y 1,4- que respectivamente, pueden denominarse también ***orto***, ***meta*** y ***para*** (abreviados ***o-***, ***m-*** y ***p-***). Si en el anillo bencénico están presentes más de dos grupos,

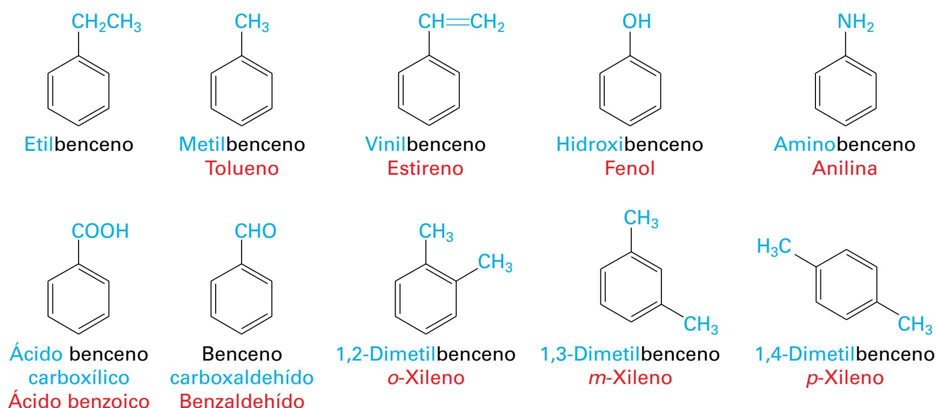


FIGURA 7.6. Algunos derivados del benceno.

sus posiciones se indican mediante números. Hay algunos compuestos donde el sustituyente y el anillo bencénico juntos forman un nuevo nombre base que es aceptado por la IUPAC. En la Figura 7.6 se pueden ver ejemplos de derivados del benceno.

El nombre genérico de los radicales de los hidrocarburos aromáticos univalentes es **arilo** y el radical resultante de perder el benceno un átomo de hidrógeno, recibe el nombre de **fenilo** y con frecuencia se abrevia como C_6H_5.

Reacciones de los hidrocarburos aromáticos

Los compuestos aromáticos se caracterizan por no dar reacciones de adición, a pesar de su gran insaturación, y también por ser más estables que sus correspondientes análogos de cadena abierta. Las reacciones más importantes de los hidrocarburos aromáticos son las reacciones de sustitución electrófila (Fig. 7.7), la alta densidad electrónica en el anillo aromático atrae a las especies positivas y no a las negativas; los electrófilos reaccionan con el benceno sustituyendo a uno de sus hidrógenos:

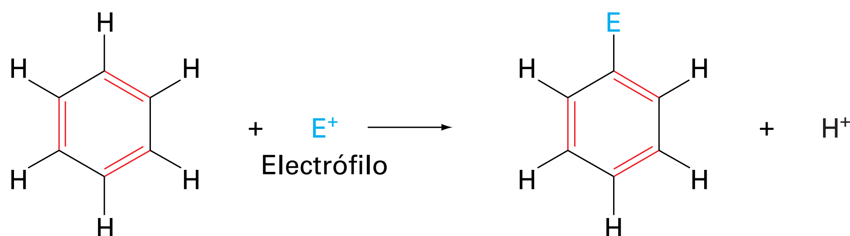


FIGURA 7.7. Reacción de sustitución electrófila aromática (S_EAr).

Eligiendo el reactivo apropiado es posible halogenar, nitrar, alquilar o sulfonar el anillo de benceno como se indica en la Figura 7.8. Los productos obtenidos en estas reacciones son de gran interés en la industria de explosivos, detergentes y colorantes.

Entre los hidrocarburos aromáticos están también los policíclicos, con núcleos aislados como el difenilo o con núcleos condensados, como el benzopireno. En el Tema 12 se verán algunos ejemplos de estos compuestos.

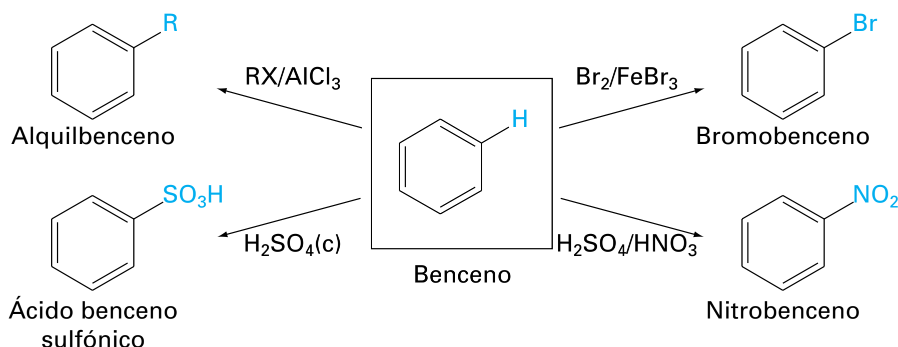


FIGURA 7.8. Algunas reacciones de sustitución electrófila del benceno.

7.4. HALOGENUROS DE ALQUILO

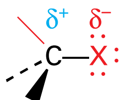
Los **halogenuros de alquilo**, también denominados haloalcanos, son compuestos derivados de los alcanos en los que uno o varios átomos de hidrógeno han sido sustituidos por átomos de halógeno. De igual forma que los alcanos se describen de manera abreviada como R-H, los halogenuros de alquilo se representan a menudo como R-X, donde R es el grupo alquilo y X el átomo de halógeno. Estos compuestos tienen mucha importancia como productos intermedios en síntesis orgánica y están presentes en un gran número de productos farmacéuticos y agroquímicos. Muchos de estos compuestos se utilizan como disolventes y algunos están asociados a problemas medioambientales, como por ejemplo, los clorofluorocarbonos (CFC's) (ver Temas 9 y 12).

Los halogenuros de alquilo se nombran igual que los alcanos, considerando al halógeno como un sustituyente más de la cadena principal del alcano. Los derivados polihalogenados son generalmente conocidos con nombres comunes: por ejemplo, CCl_4: tetracloruro de carbono, $HCCl_3$: cloroformo, $HCBr_3$: bromoformo o H_2CCl_2: cloruro de metileno, y muchos de ellos se utilizan como disolventes tanto a escala industrial como de laboratorio.

Propiedades y reacciones de los halogenuros de alquilo

El comportamiento químico de estos compuestos es consecuencia de la polaridad del enlace debido a la mayor electronegatividad del átomo de halógeno sobre el átomo de carbono. Así, la densidad electrónica se

desplaza hacia la dirección de X, dándole al halógeno una carga negativa parcial (δ^-) y, por tanto, quedando el átomo de carbono con una carga positiva parcial (δ^+):

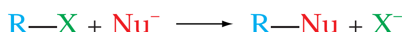


El átomo de carbono, es deficiente en electrones lo que le convierte en un centro **electrófilo** (amante de electrones), y le hace susceptible de ser atacado por reactivos ricos en electrones; a estos reactivos se les conoce con el nombre de **nucleófilos** (amantes de núcleos).

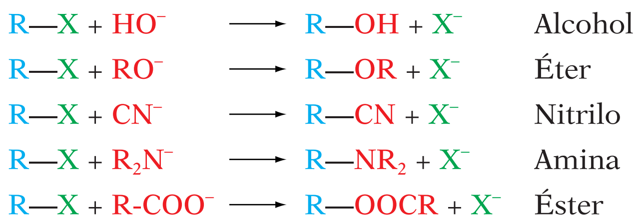
Los halogenuros de alquilo son insolubles en agua y solubles en los disolventes orgánicos típicos de baja polaridad, como benceno, éter o cloroformo.

Las reacciones más importantes de los halogenuros de alquilo son:

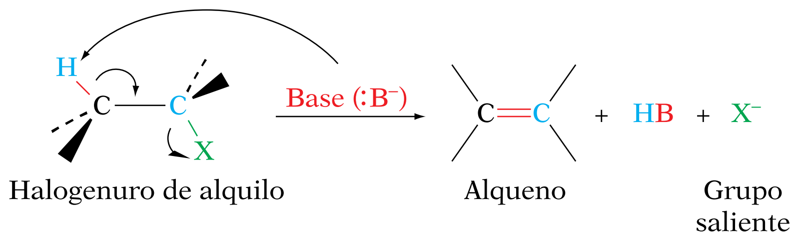
1. Las reacciones de **sustitución nucleófila alifática** (S_N):



Los halogenuros de alquilo reaccionan con numerosos nucleófilos, orgánicos e inorgánicos, para dar lugar a una gran variedad de productos:

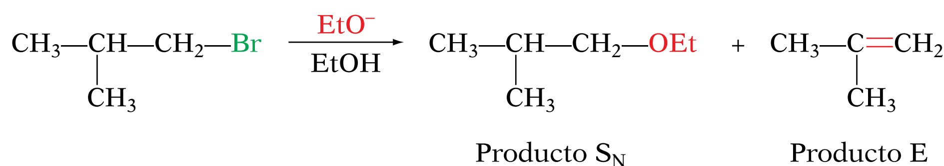


2. Las **reacciones de eliminación** (E):



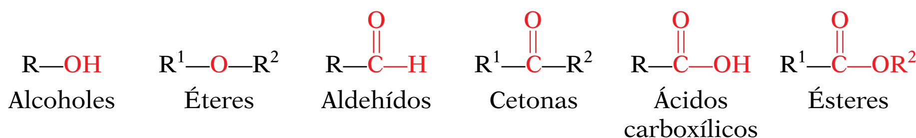
En este caso el nucleófilo actúa como base y en vez de atacar al carbono unido al átomo de halógeno, sustrae un protón del átomo de carbono vecino, dando como resultado la formación de alquenos.

En general, el que tenga lugar un proceso u otro (S_N o E) depende de varios factores: tipo de sustrato, nucleófilo, grupo saliente, disolvente y fuerza de la base por lo que muchas veces existe competencia entre los dos tipos de reacciones y se forman mezclas de productos como se puede ver en el siguiente ejemplo:



7.5. COMPUESTOS ORGÁNICOS OXIGENADOS

Los derivados oxigenados de los hidrocarburos son compuestos orgánicos en cuyas moléculas existen grupos funcionales que contienen átomos de oxígeno. Los compuestos oxigenados más importantes son:

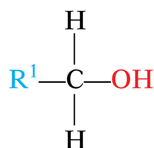


7.5.1. Alcoholes y éteres

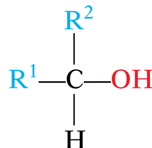
Los **alcoholes** son compuestos que tienen el grupo funcional hidroxilo (-OH) unido a un átomo de carbono con hibridación sp^3. Pueden considerarse como derivados del agua en los que un átomo de hidrógeno ha sido sustituido por un grupo alquilo.

Según la IUPAC, los alcoholes se nombran como derivados de los alcanos por sustitución de la terminación **-o** por **-ol**, siendo la cadena más larga que contiene el grupo funcional hidroxilo la que da nombre al alcohol (Fig. 7.10). Los alcoholes que contienen dos o más grupos hidróxilo se denominan **dioles**, **trioles**, etc. como por ejemplo el 1,2-etanodiol (etilenglicol) utilizado como anticongelante, y el 1,2,3-propanotriol (glicerina) utilizado en la elaboración de plásticos, productos alimenticios, cosmética y fabricación de explosivos.

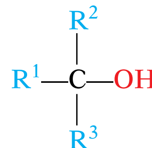
Los alcoholes se pueden clasificar en primarios, secundarios y terciarios en función del número de sustituyentes distintos de hidrógeno unidos al átomo de carbono que tiene el grupo hidróxilo:



Alcohol primario



Alcohol secundario



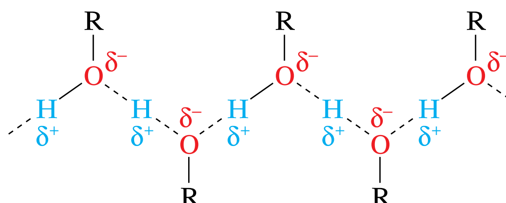
Alcohol terciario

Estos compuestos se encuentran ampliamente distribuidos en la naturaleza y tienen muchas aplicaciones industriales y farmacéuticas. Los más sencillos (metanol y etanol) son utilizados como disolventes e intermedios sintéticos. En otros alcoholes, como el colesterol, el grupo hidroxilo representa una porción pequeña, pero muy importante, de una estructura compleja, en este caso, un esteroide.

Propiedades y reacciones de los alcoholes

Como el agua, los alcoholes son débilmente ácidos y débilmente básicos, característica que les convierte en moléculas de carácter anfótero, y actúan de un modo u otro en función del reactivo al que se enfrentan.

La polaridad del enlace oxígeno-hidrógeno permite la formación de los enlaces de hidrógeno y debido a ello tienen puntos de fusión y de ebullición más altos que los correspondientes a los de los alcanos de peso molecular similar:



Los alcoholes pueden reaccionar de cuatro formas diferentes. En la Figura 7.9 se muestran las distintas partes del alcohol susceptibles del ataque y se puede observar que al menos se rompe uno de los cuatro enlaces marcados con las letras a, b, c y d. (Ver ejercicio de autocomprobación 4).

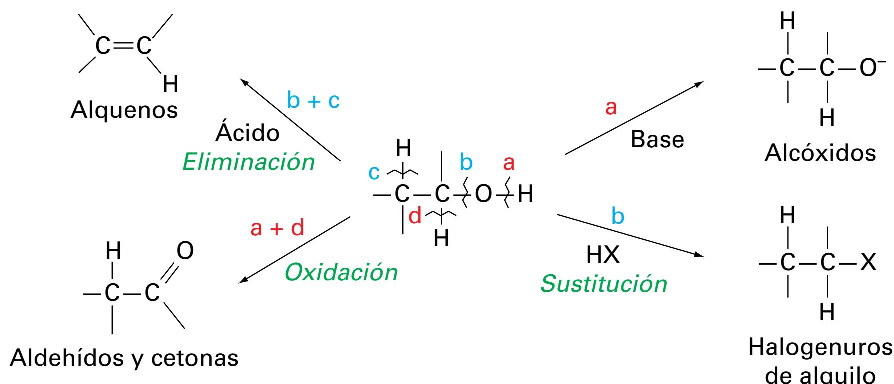


FIGURA 7.9. Reactividad de los alcoholes.

Los **éteres** son compuestos de fórmula general R^1OR^2. Al igual que los alcoholes, los éteres se pueden considerar derivados orgánicos del agua, en los cuales los átomos de hidrógeno han sido reemplazados por grupos alquilo. Se nombran como alcanos con un sustituyente alcoxi (RO^-), o como derivados de alcoholes en los que el protón del grupo hidroxilo del alcohol ha sido sustituido por un grupo R; los nombres de los grupos alquilo preceden a la palabra **éter**. En la Figura 7.10 se pueden ver algunos ejemplos.

Los éteres, a excepción de los miembros más pequeños de la serie (dimetil éter y etil metil éter), son esencialmente insolubles en agua, ya que al no poseer el protón ácido de los alcoholes, no pueden asociarse con el agua por puentes de hidrógeno.

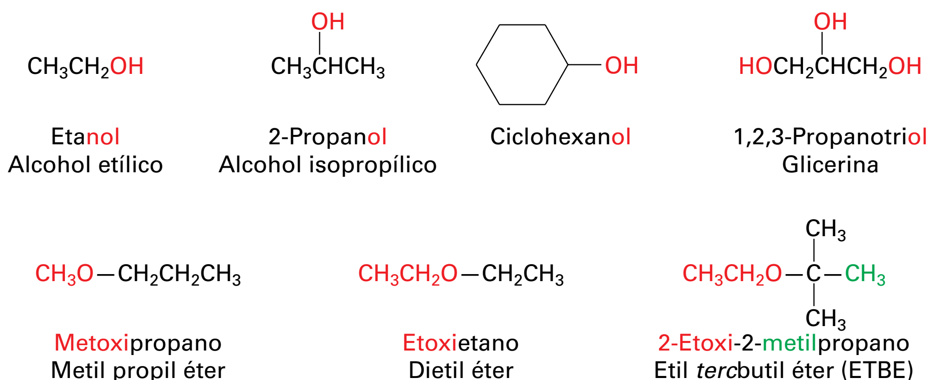


FIGURA 7.10. Ejemplos de alcoholes y éteres.

Los éteres, en general, son inertes frente a la mayoría de los reactivos comunes por lo que se suelen utilizar como disolventes para las reacciones orgánicas.

7.5.2. Aldehídos y cetonas

Los **aldehídos** y las **cetonas** son compuestos orgánicos que se caracterizan por presentar en su molécula un enlace π carbono-oxígeno, llamado también **grupo carbonilo** (CO). En los aldehídos, el grupo carbonilo está unido a un radical y a un átomo de hidrógeno (RCOH) mientras que en las cetonas, dicho grupo siempre está unido a dos radicales (R^1COR^2).

Por razones históricas los aldehídos más sencillos y algunas cetonas mantienen sus nombres comunes. La nomenclatura IUPAC establece que el nombre de los aldehídos, deriva de los alcanos sustituyendo la terminación **-o**, del alcano, por **-al**, y para las cetonas, el sufijo es **-ona**. En la Figura 7.11 se pueden ver ejemplos de estos compuestos.

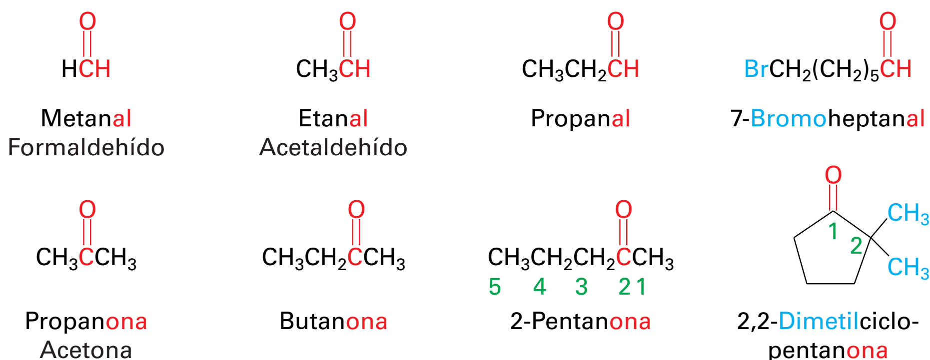


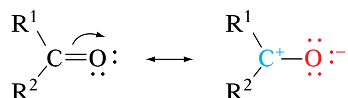
FIGURA 7.11. Ejemplos de aldehídos y cetonas.

Propiedades y reacciones de los aldehídos y cetonas

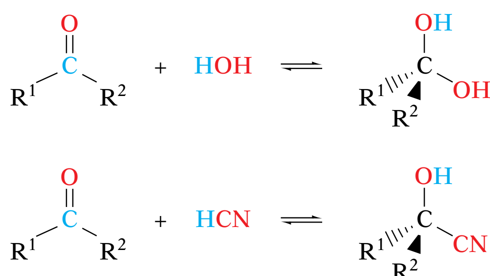
El grupo carbonilo, convierte a los aldehídos y a las cetonas en sustancias polares, los más sencillos, son solubles en agua; los puntos de fusión y ebullición son superiores a los de los hidrocarburos de peso molecular comparable, aunque inferiores a los de los alcoholes.

La polaridad del grupo carbonilo es consecuencia de la mayor electronegatividad del átomo de oxígeno y de la presencia en éste de dos pares de

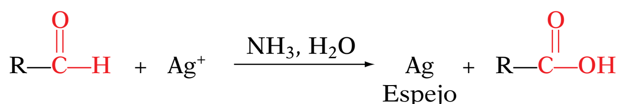
electrones no compartidos. Ello hace que el carbono tenga una carga parcial positiva (electrófilo) y el oxígeno una carga parcial negativa (nucleófilo):



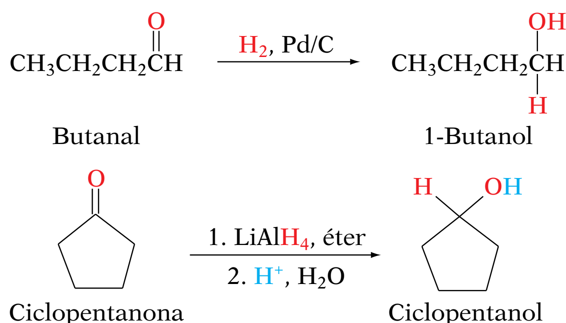
Las reacciones más características de estos compuestos son las de adición nucleófila. El nucleófilo atacante puede tener carga negativa (HO^-, RO^-, NC^-,...) o puede ser neutro (HOH, ROH, H_3N,...) como se muestra en los siguientes ejemplos:



Los aldehídos, a diferencia de las cetonas, se oxidan con facilidad a ácidos carboxílicos. Esta propiedad ha sido utilizada como ensayo químico para distinguir los aldehídos de las cetonas. En esta reacción el ion plata se reduce a plata metálica formando un «espejo de plata»:



Los aldehídos y las cetonas pueden reducirse con metales, por hidrogenación catalítica o con hidruros metálicos para producir alcoholes primarios y secundarios respectivamente:

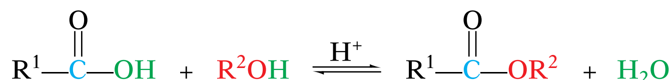


7.5.3. Ácidos carboxílicos y ésteres

Los **ácidos carboxílicos** presentan en su molécula el grupo funcional -COOH llamado **grupo carboxilo.** Los ácidos están ampliamente distribuidos en la naturaleza, por ejemplo, el ácido etanoico o acético es el componente fundamental del vinagre; el ácido butanoico o butírico, es el responsable del sabor rancio de la mantequilla y el ácido hexanoico o caproico es el causante del inconfundible olor de las cabras.

Muchos ácidos carboxílicos tienen nombres comunes, cuya denominación, como se acaba de ver, hace referencia a su fuente natural. Para nombrarlos según la IUPAC se sustituye la -**o** del nombre del alcano del que derivan por **-oico** y se antepone la palabra **ácido**. Para numerar la cadena se asigna el número 1 al carbono carboxílico, siguiendo por la cadena más larga posible (ver Figura 7.12).

Los **ésteres** son los derivados más importantes de los ácidos carboxílicos; resultan de la condensación entre una molécula de ácido y otra de alcohol, con pérdida de una molécula de agua, en presencia de un catalizador ácido:



Estos compuestos también están ampliamente difundidos en la naturaleza, muchos ésteres de bajo peso molecular son líquidos de olores agradables que imparten sus aromas a flores y frutos; los derivados de ácidos y alcoholes de cadena larga, son los componentes mayoritarios de las ceras animales y vegetales.

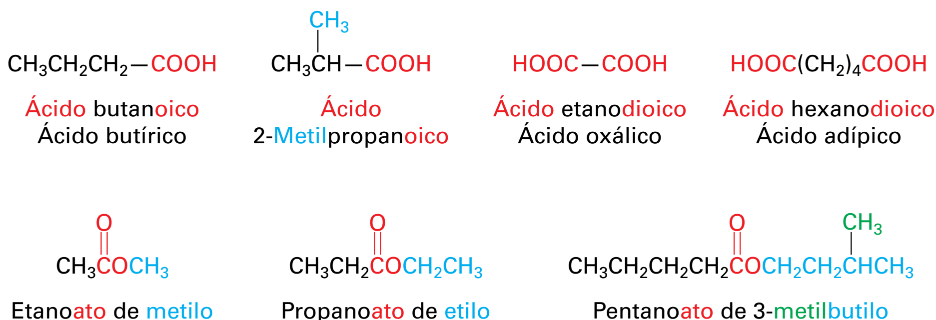


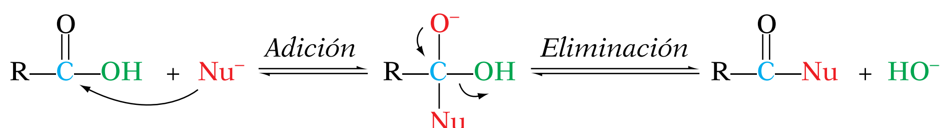
FIGURA 7.12. Ejemplos de ácidos carboxílicos y ésteres.

Se nombran con dos palabras, la primera resulta de cambiar la terminación **-ico** del ácido carboxílico por -**ato** y la segunda se refiere al alcohol nombrado como radical alquilo (ver Figura 7.12).

Propiedades y reacciones de los ácidos carboxílicos y ésteres

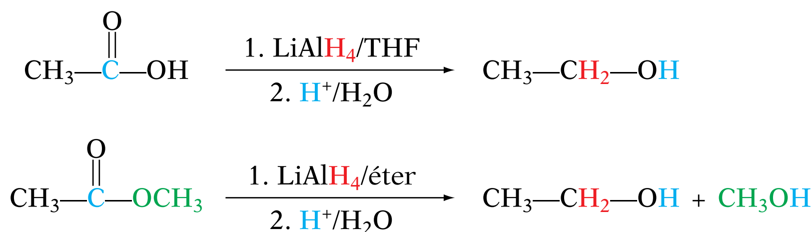
Los ácidos carboxílicos se comportan como ácidos débiles y reaccionan con bases como NaOH y $NaHCO_3$ para dar sales. Los ácidos carboxílicos con más de seis átomos de carbono apenas son solubles en agua, pero sus sales suelen ser muy solubles debido a su carácter iónico. Los ésteres tienen puntos de ebullición más bajos que los correspondientes ácidos carboxílicos, debido a la ausencia de puentes de hidrógeno. Son insolubles en agua y los términos inferiores de la serie se utilizan como disolventes.

Las reacciones más importantes de los ácidos carboxílicos son las que permiten obtener derivados de estos compuestos a través de reacciones de **adición–eliminación**:



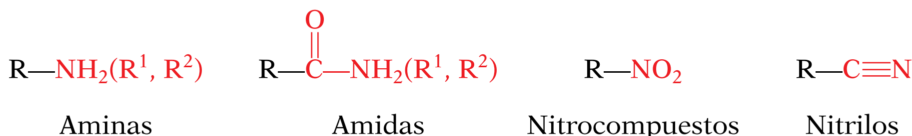
De este modo, es posible obtener halogenuros de ácidos por reacción con halogenuros inorgánicos ($SOCl_2$, PCl_5, PCl_3), ésteres si reaccionan con alcoholes, y amidas por reacción con amoníaco o aminas. (Ver ejercicio de autocomprobación 5).

Los ácidos carboxílicos y los ésteres se reducen con hidruros muy reactivos como el $LiAlH_4$ para dar alcoholes primarios; la reacción es difícil y en muchas ocasiones es necesario calentar a reflujo el disolvente:



7.6. COMPUESTOS ORGÁNICOS NITROGENADOS

El nitrógeno tiene la capacidad de formar enlaces sencillos y múltiples, dobles y triples, con los átomos de carbono. Los compuestos nitrogenados principales son:

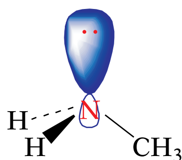


Los compuestos que contienen nitrógeno son de las moléculas orgánicas más abundantes en la naturaleza, entre ellos se encuentran los aminoácidos, los péptidos, las proteínas, los alcaloides, y son compuestos esenciales de los seres vivos.

7.6.1. Aminas

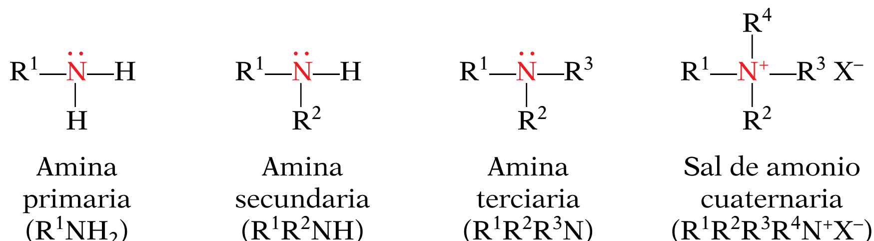
Son compuestos orgánicos que pueden considerarse derivados del amoníaco por sustitución de uno, de dos o de los tres átomos de hidrógeno por radicales hidrocarbonados. De la naturaleza de estos radicales, alifática o aromática, se originan dos grandes grupos: las **aminas alifáticas** y las **aminas aromáticas**. La amina alifática más sencilla, la metilamina, se encuentra en el pescado y en algunos vegetales y tiene un olor semejante al amoníaco. La fenilamina (anilina), es la amina aromática más sencilla, y es un producto de partida para la preparación de colorantes; las aminas aromáticas son tóxicas ya que son absorbidas por la piel, y en estado puro son incoloras pero, en cambio, es frecuente encontrarlas coloreadas debido a que se oxidan con facilidad por el aire.

El átomo de nitrógeno en las aminas tiene hibridación sp^3; los tres sustituyentes están dirigidos hacia los vértices de un tetraedro, y el par de electrones no compartido ocupa el cuarto vértice:



Las aminas se clasifican también en **primarias, secundarias o terciarias**, en función del número de grupos sustituyentes, distintos al H,

del átomo de nitrógeno. También existen compuestos con cuatro grupos unidos al átomo de nitrógeno, denominados **sales de amonio cuaternarias**, en este caso el nitrógeno tiene carga positiva:



R es un grupo alquilo o arilo

Las aminas primarias se nombran añadiendo el sufijo -**amina** al nombre del radical R y cuando hay más de un grupo amino, unidos a la cadena alifática, se añade el sufijo -**diamina**, -**triamina,** etc., al nombre del compuesto fundamental (Fig. 7.13).

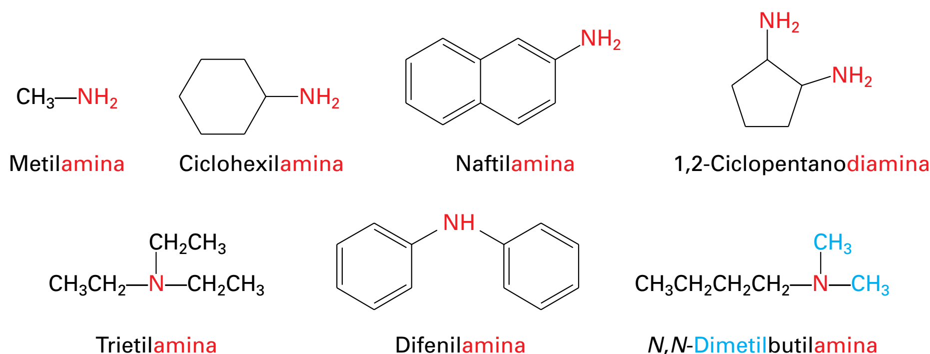
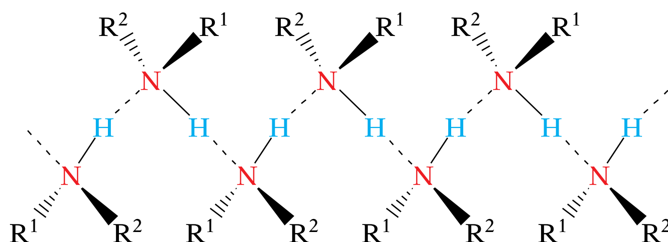


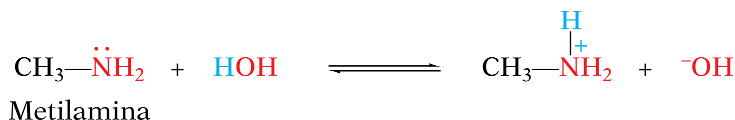
FIGURA 7.13. Ejemplos de aminas.

Propiedades y reacciones de las aminas

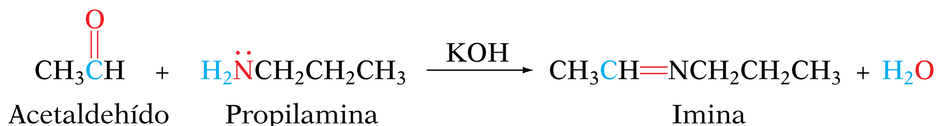
Los puntos de ebullición de las aminas son menores que los de los alcoholes y mayores que los de los alcanos de peso molecular comparable, debido a la capacidad que poseen para formar enlaces de hidrógeno intermoleculares (excepto las terciarias) aunque de menor fortaleza que en los alcoholes.



La reactividad de las aminas está determinada por la presencia del par de electrones localizado sobre el átomo de nitrógeno, comportándose como bases, como nucleófilos y como reductores tal como se indica en los siguientes ejemplos:







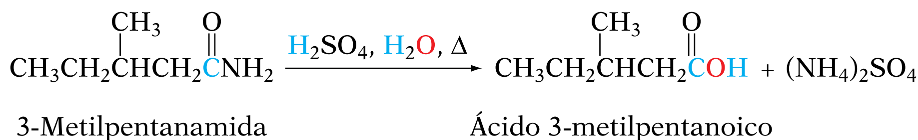
7.6.2. Amidas

Las **amidas** resultan de la sutitución del grupo -OH de los ácidos carboxílicos por el $-NH_2$ o por un $-NH_2$ sustituido ($-NHR$, $-NR^1R^2$). El grupo amida, (-CONH-) forma parte de moléculas muy importantes como las proteínas o algunos polímeros sintéticos denominados precisamente poliamidas. Este grupo está presente también en algunos antibióticos como la penicilina.

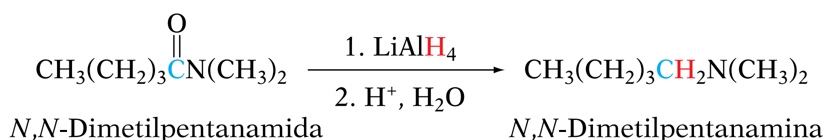
Las amidas se nombran cambiando la terminación **-o** del alcano por **-amida**. Al igual que en las aminas, los sustituyentes en el nitrógeno se indican con el prefijo *N*- o *N,N*- dependiendo del número de grupos.

Propiedades y reacciones de las amidas

Las amidas son menos básicas que las aminas y también son mucho menos reactivas; mediante hidrólisis se obtienen ácidos carboxílicos y pueden ser reducidas a aminas con un agente reductor:

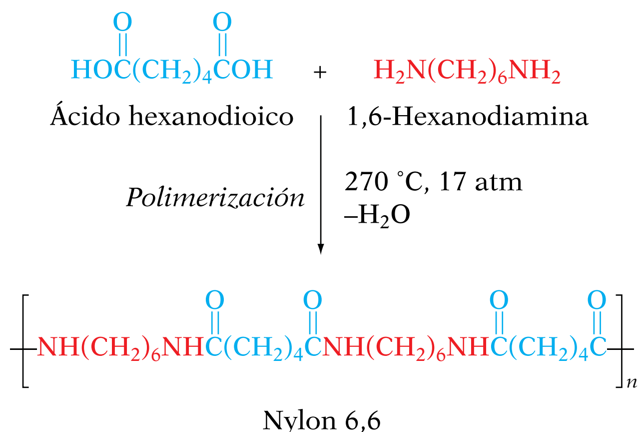


3-Metilpentanamida Ácido 3-metilpentanoico



Una amida importante en la historia de la Química Orgánica es la **urea** (H_2NCONH_2). Este fue el primer compuesto orgánico obtenido en el laboratorio (por el químico alemán Friederich Wöhler en 1828) a partir de la calefacción de cianato amónico, sustancia considerada como inorgánica. La urea se utiliza como fertilizante debido a su alto contenido en nitrógeno (ver Tema 12).

Las **poliamidas**, productos de interés industrial, pueden obtenerse por calefacción de ácidos dicarboxílicos con diaminas como se muestra a continuación:



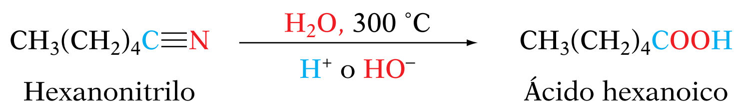
Nylon 6,6

7.6.3. Nitrocompuestos y nitrilos

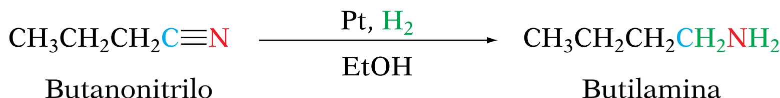
Los **nitrocompuestos** son derivados que poseen el grupo nitro, -NO_2, unido a un radical que puede ser alifático o aromático. Los nitrocompuestos en general son líquidos a temperatura ambiente, tienen un olor agradable y son poco solubles en agua. Los derivados aromáticos que poseen varios grupos en su molécula son bastante inestables termodinámicamente por lo que se utilizan como explosivos, como por ejemplo el 2,4,6-trinitrotolueno (TNT).

Los **nitrilos** son compuestos que contienen en su molécula el grupo **ciano**, —C≡N, enlace que se puede considerar análogo al —C≡C—, aunque bastante más polarizado. El par de electrones del átomo de nitrógeno hace que los nitrilos sean compuestos ligeramente básicos aunque mucho menos que las aminas. Por lo general, son líquidos que presentan elevados puntos de ebullición.

Los nitrilos son más reactivos que las amidas y tienen una gran aplicación en síntesis orgánica. A partir de ellos es posible obtener ácidos carboxílicos mediante hidrólisis con ácidos o bases fuertes y altas temperaturas:

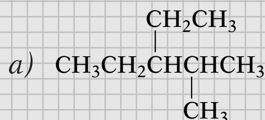


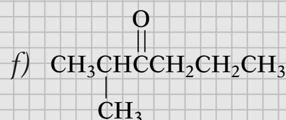
Estos compuestos son también buenos productos de partida para obtener aminas mediante hidrogenación catalítica:



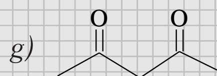
Ejercicios de autocomprobación

1.A. Nombrar los compuestos indicados a continuación:

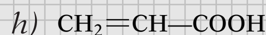
a) 

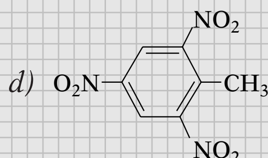
f) 

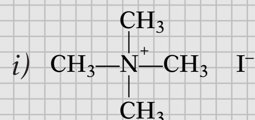
b) 

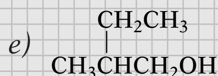
g) 

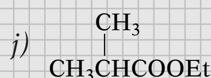
c) 

h) 

d) 

i) 

e) 

j) 

B. Dar las fórmulas estructurales de los siguientes compuestos orgánicos:

a) 2,3-Dimetilbutano.
b) 2-Metil 3-hexeno.
c) 6-Metil-3-octino.
d) *p*-Etilisopropilbenceno.
e) Ciclohexanol.
f) Cloruro de butilo.
g) 2-Etil-4-metilpentanal.
h) 4-Hexen-2-ona.
i) *o*-Metilanilina.
j) Ácido 3-bromo-4-hidroxipentanoico.

2. ¿Cuáles de los siguientes compuestos son quirales?

a) 1-Bromobutano.

b) 2-Bromobutano.

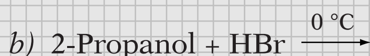
c) 2-Metilheptano.

d) 1,2-Dicloropropano.

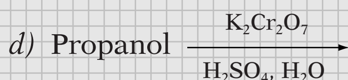
3. Existen cuatro bromuros de alquilo con la fórmula C_4H_9Br. Escribir sus fórmulas desarrolladas y clasificarlos según sean primarios, secundarios o terciarios.

4. Escribir los productos obtenidos en las reacciones de los siguientes alcoholes:


a) Metanol + K^+H^- $\rightleftharpoons$


b) 2-Propanol + HBr $\xrightarrow{0\ °C}$

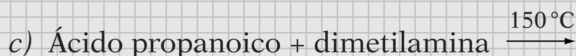

c) 2-Metil-2-pentanol $\xrightarrow[-H_2O]{H_2SO_4,\ 80\ °C}$


d) Propanol $\xrightarrow[H_2SO_4,\ H_2O]{K_2Cr_2O_7}$

5. Formular y nombrar el producto formado en cada una de las siguientes reacciones:


a) Ácido butanoico + $SOCl_2$ $\xrightarrow{\Delta}$


b) Ácido acético + metanol $\xrightarrow{H^+,\ \Delta}$

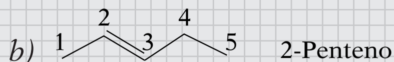

c) Ácido propanoico + dimetilamina $\xrightarrow{150\ °C}$

6. *a)* Escribir cuatro amidas con la fórmula C_3H_7NO.

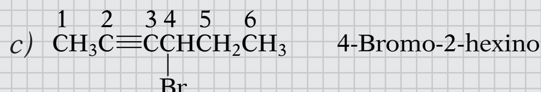
b) Una de las cuatro amidas del apartado anterior tiene el punto de ebullición y de fusión muy inferior a los de las otras tres. Indicar cuál es y explicar la respuesta.

Soluciones a los ejercicios de autocomprobación

1.A. *a)* 3-Etil-2-metilpentano.

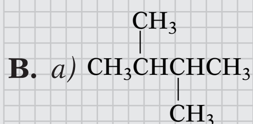
b) 

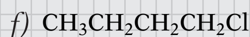
2-Penteno

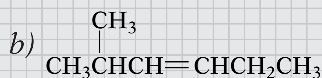
c) 

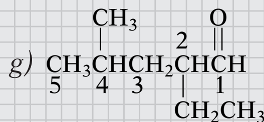
4-Bromo-2-hexino

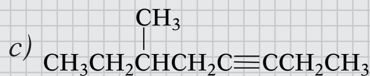
d) 2,4,6-Trinitrotolueno (TNT).
e) 2-Metil-1-butanol.
f) 2-Metil-3-hexanona.
g) 2,4-Pentanodiona (Acetilacetona).
h) Ácido propenoico.
i) Yoduro de tetrametilamonio.
j) 2-Metilpropanoato de etilo.

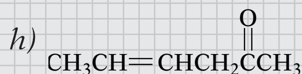
B. *a)* 

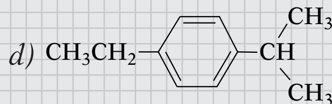
f) 

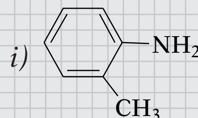
b) 

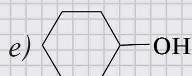
g) 

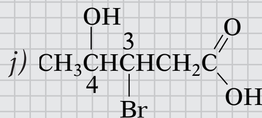
c) 

h) 

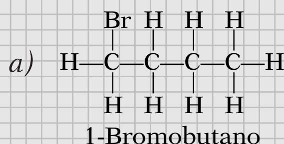
d) 

i) 

e) 

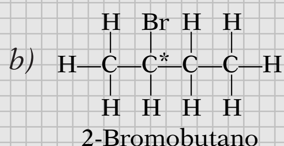
j) 

2. Para responder a este ejercicio, hay que determinar si el compuesto contiene, al menos, un átomo de carbono unido a cuatro sustituyentes distintos. Si esto ocurre, la molécula es quiral.

a) 

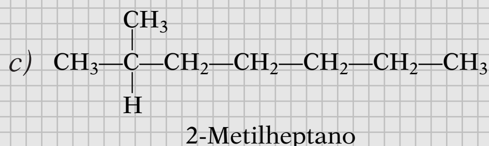
1-Bromobutano

No hay centro estereogénico; ningún carbono se encuentra unido a cuatro grupos distintos, por tanto es ***aquiral****.*

b) 

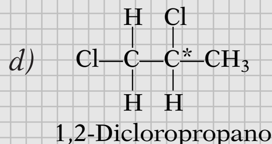
2-Bromobutano

El carbono 2 es un centro estereogénico; tiene cuatro grupos distintos unidos a él, por tanto es un compuesto ***quiral*** *(para representar estos átomos se suele utilizar un asterisco *).*

c) 

2-Metilheptano

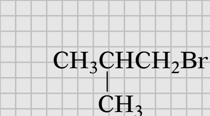
Ningún carbono es asimétrico, por tanto es ***aquiral****.*

d) 

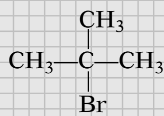
1,2-Dicloropropano

El C_2 es asimétrico, por tanto el compuesto es ***quiral****.*

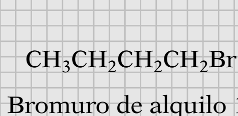
3.



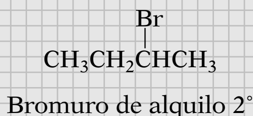
Bromuro de alquilo 1°



Bromuro de alquilo 3°

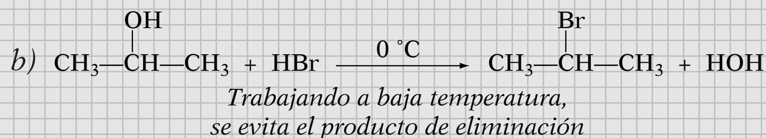


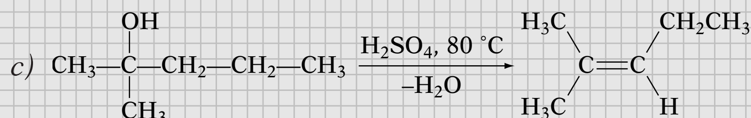
Bromuro de alquilo 1°

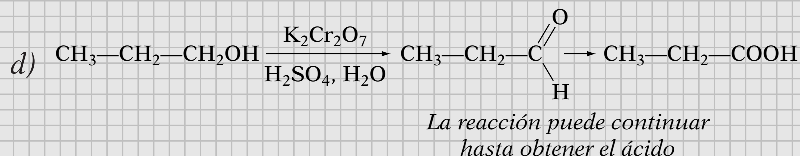


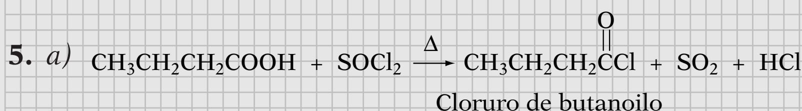
Bromuro de alquilo 2°

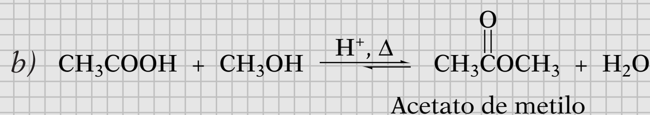
4. *a)* 
$$CH_3OH + K^+H^- \rightleftharpoons CH_3O^-K^+ + H{-}H$$

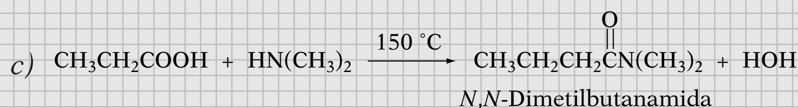
b) 

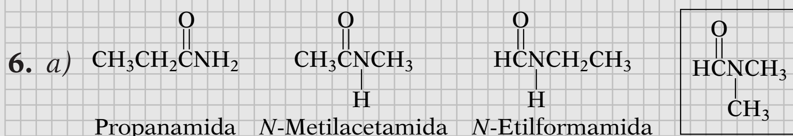
c) 

d) 

5. *a)* 

b) 

c) 

6. *a)* 

b) La amida recuadrada (*N,N*-dimetilformamida) no puede formar enlaces de hidrógeno intermoleculares, porque no tiene hidrógenos unidos al nitrógeno. Por ello sus puntos de fusión y ebullición son inferiores a los de las otras tres.

Tema 8
ENERGÍA Y MEDIO AMBIENTE

Concepción López García



Energía obtenida por la fuerza de un dromedario (Yemen, 2000).

El consumo energético ha incrementado gravemente las desigualdades de riqueza y poder entre diferentes partes del mundo

SUMARIO

OBJETIVOS

1. Evaluar la importancia de la energía en la sociedad.
2. Conocer las distintas fuentes y usos de la energía.
3. Diagnosticar la contaminación medioambiental provocada por los diferentes tipos de energía.
4. Diferenciar los distintos tipos de energías renovables.
5. Reconocer la importancia de la utilización de fuentes de energía renovables.
6. Conocer el modo de usar la energía de una manera eficaz.

8.1. LA ENERGÍA, UN COMPONENTE BÁSICO DE LA ACTIVIDAD HUMANA

La **energía**[1] es la fuerza vital de nuestra sociedad y su utilización influye en todos los ámbitos medioambientales. El desarrollo de la humanidad siempre ha estado vinculado y condicionado por el uso de las fuentes de energía. Durante muchos siglos, el consumo de energía en el mundo fue pequeño debido a la baja población y a la falta de conocimientos de las fuentes de energía. Hasta que se descubrió el fuego las únicas fuentes de energía eran la fuerza de los animales y la de los seres humanos, y algunas máquinas ingeniosas que aprovechaban la fuerza hidráulica o la fuerza del viento para obtener energía.

El uso del vapor, como complemento a la rueda de molino y al molino de viento, proporcionó un gran impulso a la revolución industrial. A finales del siglo XIX comenzó el uso de la energía eléctrica a gran escala y durante ese siglo se alcanzó un alto nivel de desarrollo. La sociedad consumía energía a un ritmo cada vez mayor por lo que fue necesario recurrir a fuentes de energía con un alto contenido energético como eran los **combustibles fósiles**.

En el año 1938, Otto Hahn y Fritz Strassmann, descubrieron una forma de energía completamente nueva, la **energía nuclear** de fisión. Dejando a un lado el uso bélico y sus repercusiones, se construyeron reactores nucleares para producir energía eléctrica y en algo más de una década, doce países tenían este tipo de instalación funcionando.

Por tanto, en la segunda mitad del siglo XX la sociedad utilizaba básicamente los combustibles fósiles, la energía hidroeléctrica y la energía nuclear para abastecer sus necesidades energéticas. Por entonces, la ener-

---

[1] Los físicos están de acuerdo en que la cantidad total de energía del universo es constante. La energía no se puede crear ni destruir. Sin embargo, se habla de producción o consumo energético.

gía se usaba con despreocupación, el consumo energético, en los países de más nivel de desarrollo, era un despilfarro, el PIB (producto interior bruto) resultaba ser directamente proporcional al consumo de energía *per capita*. Esta intensificación energética tuvo un precio, una gran contaminación y un incremento espectacular en las desigualdades de riqueza y poder entre diferentes partes del mundo.

Desde entonces hasta nuestros días, la situación se está tratando de cambiar, los países de mayor nivel de desarrollo tienen que esforzarse en hacer uso y no abuso [2] de **fuentes de energía renovables** y tiene que haber una toma de conciencia, a nivel mundial, de que los recursos energéticos básicos son limitados y que en el futuro se agotarán.

Unidades de energía

La energía es la capacidad para realizar un trabajo. Por eso sus unidades son las mismas que las del trabajo. En el Sistema Internacional de Unidades, la unidad de energía es el **julio** pero con frecuencia se utiliza la **caloría** (1 cal = 4,18 julios).

Para la energía eléctrica se usa el **kilovatio-hora,** que es el trabajo que realiza una máquina cuya potencia es de 1 KW durante 1 hora (1 KW/h = 36×10^5 J).

Cuando se estudian los combustibles fósiles como fuente de energía se usan dos unidades:

- **tec** (tonelada equivalente de carbón): se define como la energía liberada por la combustión de una tonelada de carbón (hulla) (1 tec = $29{,}3 \times 10^9$ J).
- **tep** (tonelada equivalente de petróleo): se define como la energía liberada por la combustión de 1 tonelada de crudo de petróleo (1 tep = $41{,}84 \times 10^9$ J).

8.2. COMBUSTIBLES FÓSILES

Los **combustibles fósiles** son el **carbón**, el **petróleo** y el **gas natural**. En la actualidad, la sociedad industrial depende por completo de ellos y han sido los grandes protagonistas del impulso industrial; alrededor del 90% de la energía comercial empleada en el mundo es suministrada por los combustibles fósiles.

[2] En 1948, el consumo de energía fue de 1.700 Mtep, siendo de 5.900 Mtep en 1973. ¡En 25 años el consumo de energía se había triplicado!

Estos combustibles que se han depositado durante periodos de millones de años, son extraidos en un volumen cada vez mayor y sus reservas disminuyen a un ritmo creciente, con lo que estamos agotando un recurso del que se pueden obtener otros productos muy valiosos, «simplemente» para quemarlos y obtener energía. Además, durante el proceso de su combustión se forman grandes cantidades de dióxido de carbono y otros gases contaminantes, que se emiten a la atmósfera y degradan el entorno hasta alterar el clima y amenazar la habitabilidad futura del Planeta (ver Tema 9).

De todo ello se desprende que será necesario ir hacia la utilización de fuentes alternativas de energía, particularmente aquellas que sean renovables.

8.2.1. Carbón

El **carbón** es un tipo de roca formada por carbono mezclado con otras sustancias; es el combustible fósil más abundante en el mundo y se formó a partir de residuos de plantas que poblaban la Tierra hace 300 millones de años; cuando las plantas murieron quedaron sepultadas en los pantanos en los que vivían y estuvieron sujetas a presiones y temperaturas altas [3] durante largos períodos de tiempo; el agua y el CO_2 se fueron eliminando de modo progresivo y la materia orgánica se convirtió en carbón, un material duro, negro y rico en carbono. Desgraciadamente el carbón incorporó, durante su formación, casi todos los elementos naturales, y por ello cuando se quema, no sólo emite H_2O y CO_2, sino cantidades significativas de contaminantes como dióxido de azufre, fluoruro de hidrógeno o metales pesados.

El carbón es fácil de extraer, su transporte es sencillo y barato, y además, la energía que produce su combustión es mayor que la de otros combustibles fósiles. En los países tecnológicamente avanzados ha disminuido mucho la utilización para calefacción, pero el carbón sigue siendo una de las reservas naturales más abundantes[4].

En la actualidad existen tecnologías que permiten transformar el carbón en combustibles alternativos. Se trata de llevar a cabo reacciones químicas que permitan aumentar la relación H/C del carbón:

---

[3] Según las presiones y temperaturas que los han formado se obtienen distintos tipos de carbón: turba, lignito, hulla y antracita con diferentes residuos y poderes caloríficos.

[4] Con el ritmo actual de crecimiento se calculan reservas de carbón para algo más de 200 años y se habla de 1.000 años si se tienen en cuenta las reservas mundiales de más difícil explotación.

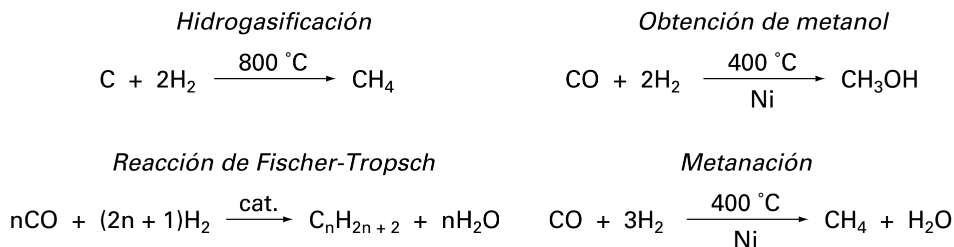


FIGURA 8.1. Reacciones para transformar el carbón.

8.2.2. Gas natural

El **gas natural** es la parte gaseosa que acompaña al petróleo y está formado principalmente por hidrocarburos de hasta seis átomos de carbono, siendo mayoritario el metano (CH_4), acompañado de los de mayor peso molecular, etano (CH_3CH_3), propano ($CH_3CH_2CH_3$) y butano ($CH_3CH_2CH_2CH_3$).

El gas natural se extrae de pozos de gas, se procesa y transporta a grandes distancias por medio de tuberías para utilizarlo como combustible. Antes de utilizar el gas natural se extrae la mayor parte de los hidrocarburos, excepto el metano, para elaborar otros compuestos químicos.

El gas natural se puede obtener a partir de la gasificación del petróleo o carbón, obteniéndose gas natural sintético (GNS). La técnica consiste en convertir al carbón o petróleo en monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H_2), y combinar estos dos gases, en presencia de un catalizador, para formar metano (CH_4).

La opción del gas natural resulta más atractiva que la del carbón porque la emisión de CO_2 por unidad de energía es menor, no produce cenizas y contiene, normalmente, mucho menos azufre que el carbón.

Actualmente, debido al desarrollo de nuevas tecnologías se están ampliando los usos del gas natural, como por ejemplo, en el transporte urbano.

8.2.3. Petróleo

El **petróleo** (del latín *petra* = roca y *oleum* = aceite), tal como se extrae de los depósitos subterráneos, es un líquido viscoso de color oscuro formado por una mezcla compleja de compuestos orgánicos, la mayoría de

ellos hidrocarburos. Acompañando a los hidrocarburos aparecen en su composición pequeñas cantidades de azufre, oxígeno y nitrógeno, y también están presentes, a nivel de trazas, elementos como V, Ni, Fe, Al, Na, Ca, Cu y U.

El petróleo crudo se saca a la superficie por medio de perforaciones y bombeo, y se refina para aumentar su utilidad. En las refinerías, y basándose en sus distintos puntos de ebullición, los componentes del petróleo se separan en distintas fracciones. El primer paso para el refino es una destilación continua. Se realiza una destilación a presión atmosférica y a continuación el residuo se somete a destilación a presión reducida y se separan las fracciones que se indican en la Figura 8.2.

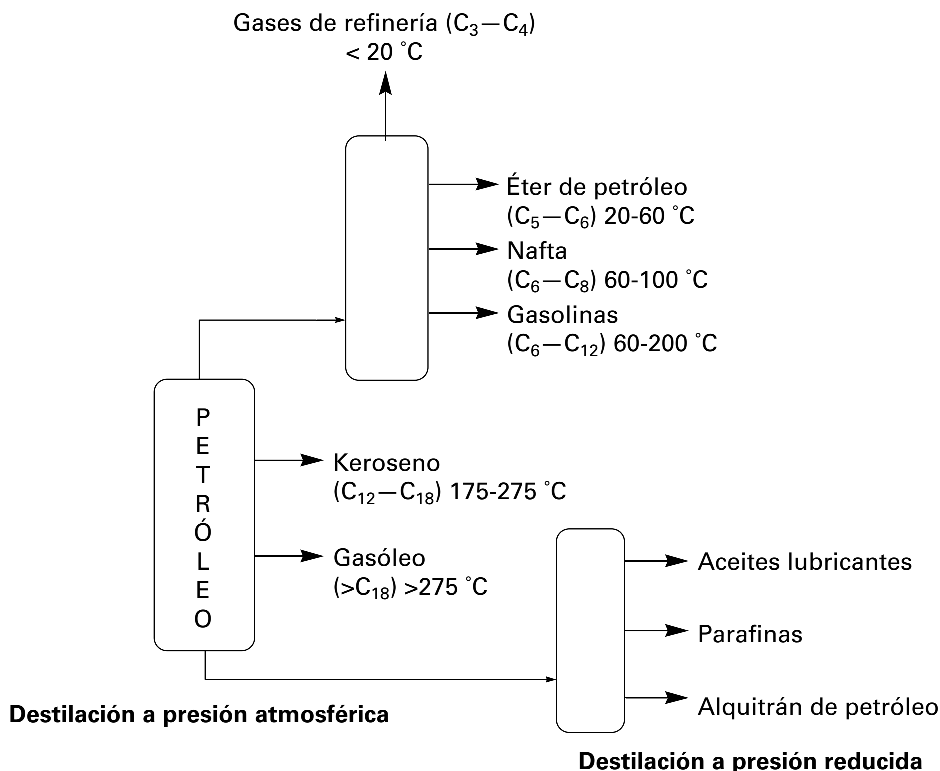


FIGURA 8.2. Proceso de refino del petróleo.

La fracción que forma la gasolina, constituye aproximadamente el 25% del petróleo crudo. Sin embargo, representa la fracción más valiosa ya que se utiliza como combustible y como materia prima para la industria

petroquímica, la cual fabrica las fibras sintéticas, plásticos y muchos otros materiales de gran utilidad. Por esta razón, se han desarrollado muchos procesos para convertir otras fracciones en gasolina con el fin de obtener productos más demandados por la sociedad industrial.

El petróleo y los combustibles derivados de él, como la gasolina, tienen una gran ventaja, y es que son líquidos densos y energéticos, pueden transportarse con facilidad, son seguros en su utilización y baratos de producir.

Craqueo

El **craqueo** es la descomposición térmica (pirólisis) de hidrocarburos de gran tamaño para obtener moléculas de menor peso molecular. El craqueo se puede llevar a cabo en fase líquida o en fase de vapor en función de la fracción que se someta a este proceso. Los productos que se obtienen dependen de la estructura de la mezcla de alcanos, de la presión a la que se realiza el proceso y de los catalizadores utilizados.

Reformado

Al someter las fracciones obtenidas del petróleo al proceso de reformado lo que se consigue es la modificación de las estructuras presentes; las reacciones químicas que se producen son aromatizaciones, isomeri-

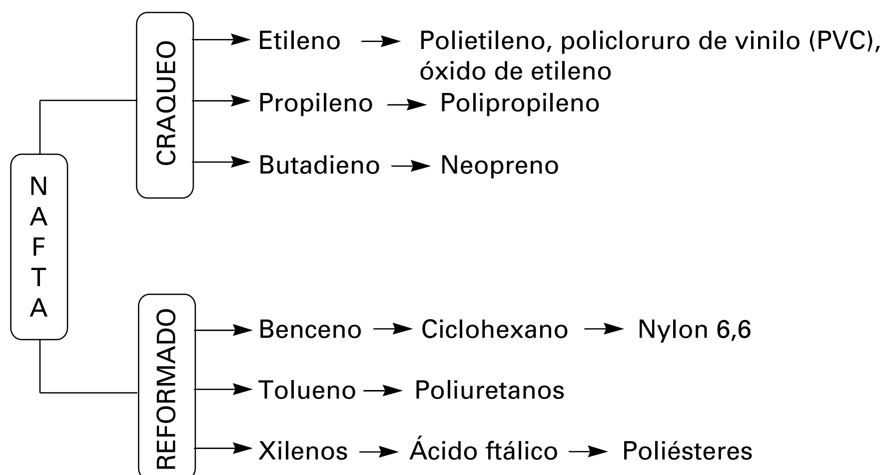


FIGURA 8.3. Craqueo y reformado del nafta.

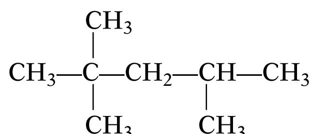
zaciones, deshidrataciones y ciclaciones. Por ejemplo, cuando se somete la fracción de la gasolina a este proceso es para conseguir aumentar el **índice de octano**.

Cuando se craquea o reforma la fracción de nafta se obtienen los compuestos indicados en la Figura 8.3. que son muy utilizados para la síntesis de polímeros.

Índice de octano

El **índice de octano** (IO) u octanaje es una escala arbitraria que se utiliza para comparar el poder antidetonante de las gasolinas [5]. Se asigna un índice 100, al 2,2,4-trimetilpentano o isooctano (excelente combustible, se quema lentamente) y 0 al n-heptano (se quema rápidamente y produce explosiones en el pistón de los motores).

El índice de octano de los hidrocarburos lineales es bajo y aumenta con la ramificación del hidrocarburo. Las gasolinas en general son mezclas de hidrocarburos lineales y ramificados, y para aumentar el índice de octano de estas mezclas es frecuente la utilización de aditivos, como por ejemplo: tetraetilplomo, compuestos aromáticos (benceno, tolueno, etilbenceno, xilenos), éteres como metil *terc*-butil éter (MTBE) y etil *terc*-butil éter (ETBE) o metanol.





Isooctano, IO = 100 n-Heptano, IO = 0

Gasolina de 98 octanos: mezcla de hidrocarburos que se comportan como una mezcla de 98% de isooctano y 2% de n-heptano

Pero todos estos aditivos contaminan: el uso de tetraetilplomo fue prohibido debido al incremento de plomo en el medio ambiente, con los problemas que su presencia conlleva tanto para los ecosistemas naturales como para la salud humana. La presencia de MTBE en los acuíferos, está alertando a las agencias medioambientales, este compuesto es soluble en agua y es bastante resistente a la biodegradación, por lo que se está

[5] El poder antidetonante es una de las características que distinguen unas gasolinas de otras. La combustión de gasolinas con elevado índice de octano es más eficaz.

retirando paulatinamente de la gasolina. La alternativa más factible por ahora es el aditivo oxigenado metiltetrahidrofurano, compuesto que es miscible con la gasolina y que procede de residuos agrícolas, urbanos, de la madera y del tratamiento del papel.

8.2.4. Problemas de la utilización de los combustibles fósiles

La utilización de los combustibles fósiles causa importantes problemas ambientales y tiene consecuencias negativas para la salud humana. Los procesos de combustión de los combustibles fósiles originan:

- Emisión de CO_2 [6], contribuyendo al efecto invernadero.
- Emisión de óxidos de nitrógeno y azufre, contribuyendo a la lluvia ácida y a la producción de *smog*.
- Emisión de CO e hidrocarburos, derivados de procesos de combustión incompletos, causando una gran contaminación del aire urbano.

Carbón

Las minas de carbón son lugares de elevado riesgo laboral, ya que el polvo de carbón origina graves enfermedades pulmonares entre los mineros. Las explotaciones mineras a cielo abierto tienen un gran impacto visual y originan graves fracturas en el terreno. En los países desarrollados, las compañías mineras están obligadas a reforestar las zonas en las que ha habido una mina una vez extraído el mineral.

El agua de lixiviación (agua que sale de la zona de la mina y fluye hacia los ríos u otros acuíferos) ha contaminado en el pasado los cauces de los ríos. Este agua va cargada de materiales muy tóxicos, como metales pesados y productos químicos usados en la minería. Las nuevas regulaciones establecen conducir los vertidos a bolsas de sedimentación y tratamiento.

Los países tecnológicamente avanzados ya no emplean carbón para calefacción, pero se sigue utilizando en el resto del mundo. El daño cau-

[6] Para dar una idea cuantitativa, la UE ha asignado a España una cuota de emisión de CO_2 de 86,4 millones de toneladas para el sector eléctrico hasta 2007, para cumplir el compromiso de Kioto.

sado por la combustión del carbón es mayor cuando se usa combustible de mala calidad, porque las impurezas que contiene se convierten en óxidos de azufre y en otros gases tóxicos.

Gas natural y petróleo

Estos combustibles generan contaminación tanto al usarlos como al producirlos y transportarlos. El transporte masivo de petróleo ha causado grandes vertidos y a pesar de que existen normas para hacer los petroleros más seguros, se producen vertidos accidentales, como el ocurrido frente a las Costas de Galicia, en noviembre de 2002: el *Prestige* estuvo durante 6 días a la deriva para acabar hundiéndose originando una catástrofe ecológica y social sin precedentes (Fig. 8.4).



FIGURA 8.4. Vertido del *Prestige* en las Costas de Galicia (noviembre 2002).

Los vertidos de petróleo, a pesar de su dramatismo, sólo constituyen una pequeña fracción del problema global. Las operaciones de limpieza de los tanques, la quema de residuos, los escapes en las líneas de conducción, las cantidades de grasa y gasolina acumuladas en las calles, los cambios de aceite de los vehículos, etc., son vertidos difíciles de cuantificar pero que contribuyen a graves problemas de contaminación.

El agotamiento de los combustibles fósiles del Planeta no es inminente. Se puede seguir viviendo durante algún tiempo del capital geológico acumulado a lo largo de millones de años, pero habría que ser capaces de controlar[7] o aceptar la contaminación que provocan.

[7] Una estrategia que se está considerando en la actualidad es la posibilidad de atrapar y almacenar de forma segura el CO_2 antes de que se emita a la atmósfera.

8.3. ENERGÍA NUCLEAR

Toda nuestra energía es, en última instancia, energía nuclear pues proviene de una reacción de fusión nuclear realizada en el Sol. La **energía nuclear** es la alternativa a los combustibles fósiles más desarrollada.

Existen dos procesos a partir de los que se obtiene energía de los núcleos: la fisión y la fusión.

8.3.1. Fisión nuclear

La **fisión nuclear** se basa en la propiedad de algunos isótopos de fragmentarse (fisionarse) al incidir sobre ellos un neutrón, dando lugar a la división del núcleo en fragmentos de menor tamaño. Puesto que los fragmentos formados son más estables energéticamente que el núcleo pesado original, se libera energía del proceso. Un ejemplo de una reacción de fisión es el siguiente:



$$^{1}_{0}n + ^{235}_{92}U \longrightarrow ^{144}_{56}Ba + ^{89}_{36}Kr + 3^{1}_{0}n$$

Los núcleos más ligeros se denominan productos de fisión. La eliminación de más de un neutrón en el proceso inicia una serie de reacciones en cadena desprendiendo gran cantidad de energía. El mantenimiento de la secuencia de reacciones depende, principalmente, de la cantidad de uranio presente. Se define **masa crítica** en estas reacciones, como la cantidad mínima de material fisionable que puede dar lugar a una reacción en cadena autosostenida.

El dispositivo en que se puede llevar a cabo una reacción de fisión, en condiciones controladas, se denomina reactor nuclear que se albergan en las denominadas centrales nucleares. La clave para el uso de la fisión dentro de un reactor es el control del proceso, de tal manera que no se llegue a producir la explosión nuclear.

Un reactor nuclear consta de cinco componentes básicos:

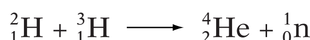
- Combustible nuclear, que es el material fisionable (uranio enriquecido)[8].
- Moderador, para reducir la velocidad de los neutrones de fisión.
- Barras de control, para absorber los neutrones en exceso.

[8] El mineral de uranio contiene tres isótopos: U-238 (99,28%), U-235 (0,71%) y U-234 (0,01 %). Para que sea útil en la reacción es necesario aumentar la concentración de U-235 hasta un 3%.

- Refrigerante, para absorber el calor producido en la fisión.
- Protector, para proteger a las personas de los núcleos radiactivos.

8.3.2. Fusión nuclear

La energía nuclear no solamente se obtiene a partir de procesos de fisión de los núcleos, sino también a partir de su fusión. La **fusión nuclear**, es el resultado de la combinación de dos núcleos ligeros para formar un núcleo de mayor tamaño; en este proceso también se libera gran cantidad de energía como consecuencia de la mayor estabilidad del núcleo formado. Un ejemplo de una reacción de fusión es la de deuterio con tritio:



$$^{2}_{1}H + ^{3}_{1}H \longrightarrow ^{4}_{2}He + ^{1}_{0}n$$

Desgraciadamente, las reacciones de fusión requieren condiciones extremas [9], a causa de las elevadas fuerzas de repulsión entre los protones cuando se aproximan mucho; así pues, es difícil iniciar y sostener una reacción de fusión controlada, de manera que provea la energía que consume.

Uno de los objetivos de la tecnología de fusión es el diseño de sistemas que permitan contener el núcleo de fusión; en la actualidad existen dos sistemas prometedores: el confinamiento magnético y el confinamiento inercial.

Las consecuencias ambientales de la generación de electricidad a partir de reacciones de fusión son menos graves que las asociadas con los sistemas de fisión. Por un lado, el combustible que requiere es muy abundante. El deuterio constituye el 0,8% del hidrógeno de la Tierra y, además, es un proceso que produce escasa contaminación radiactiva; el único residuo radiactivo producido directamente sería el tritio, aunque los neutrones emitidos en el proceso podrían generar sustancias radiactivas al ser absorbidos por otros átomos (ver Tema 11). Por todo ello, algunos sectores consideran a la fusión nuclear como la energía del futuro.

Las investigaciones en este campo se están realizando con una gran expectativa, pero todavía hace falta un gran avance en el desarrollo tecnológico y tiene que transcurrir mucho tiempo hasta que se conozca el papel de la fusión en el contexto energético mundial.

---

[9] La temperatura de ignición que se requiere para un proceso de fusión es del orden de 1.000 millones de °C. Estas temperaturas se alcanzan en millones de estrellas y en el Sol.

8.3.3. Riesgos de la energía nuclear

Hay que advertir que la energía nuclear no produce gases de efecto invernadero, lo que la convierte en una alternativa a los combustibles fósiles. Pero hay que sopesar esta característica con los posibles accidentes y con los residuos que genera, los cuales la convierten en una energía de alto riesgo [10].

Operando en condiciones normales, la radiación que escapa de los reactores nucleares es muy pequeña, pero si se tiene en cuenta que un reactor medio contiene tanto material reactivo como la bomba atómica lanzada en Hiroshima, el riesgo de un escape accidental es enorme.

Los dos mayores accidentes de la historia de la energía nuclear se han debido a un mal funcionamiento de los sistemas y a fallos humanos. En el año 1979, el accidente de la planta nuclear de Las Tres Millas, en Pensilvania, se produjo por una fuga en el agua de refrigeración, y mucho más grave fue el que tuvo lugar en el año 1986 en Chernóbil, debido a un fallo humano. En este último accidente se incendió el reactor nuclear y lanzó una gran nube de productos radiactivos a parte de Europa y de Asia; el reactor estuvo quemándose durante más de diez días y los efectos de la radiactividad superaron todas las previsiones. La verdadera magnitud de los daños será difícil de evaluar debido a la variabilidad de la exposición y se irá conociendo con el transcurso de los años.

Globalmente, las normas de seguridad de la industria nuclear son muy estrictas y la posibilidad de otro Chernóbil ha hecho que se diseñen reactores «estables de forma pasiva», es decir, que dejen de funcionar automáticamente en el caso de un accidente y que se instalen mayores sistemas de seguridad.

Los desechos de las centrales nucleares también constituyen un gran problema debido a la radiactividad de los mismos. Las barras de combustible utilizadas se almacenan de forma temporal en las proximidades del reactor sumergidas en piscinas y posteriormente se transfieren a contenedores de cemento o acero, pero es necesario para el futuro de la energía nuclear encontrar confinamientos geológicos estables.

En el año 2000, había en el mundo 436 reactores nucleares comerciales operativos. La energía nuclear, presentada hace un cuarto de siglo como la alternativa al petróleo y al carbón, hoy sólo representa el 6% del

[10] Un objetivo importante de la industria nuclear es eliminar el suministro de combustible nuclear para la fabricación de bombas.

consumo de energía primaria. En la Unión Europea, las centrales nucleares producen un 34% de la energía eléctrica, siendo Francia el mayor consumidor de este tipo de energía, habiendo cubierto un 79% de su producción eléctrica con energía nuclear en el año 2000. En España, la tercera parte de la energía eléctrica que se consume actualmente procede de las centrales nucleares que están en funcionamiento.

8.4. ENERGÍAS RENOVABLES

La principal alternativa a los combustibles fósiles y nucleares la constituyen las denominadas **energías renovables**; bajo este epígrafe, se encuentra un amplio abanico de tecnologías de conversión de fuentes energéticas diversas que proceden directa o indirectamente del Sol (excepto la energía geotérmica) (Fig. 8.5).

El grado de desarrollo y penetración alcanzado por las distintas energías renovables es muy variado y abarca todos los estadios de cadena tecnológica y de producción: investigación, desarrollo, demostración y mercado, encontrando ejemplos en todas y cada una de estas fases.

A pesar de lo dicho anteriormente, las energías renovables tienen algunas características comunes:

- El recurso energético se encuentra muy distribuido, lo que permite garantizar la utilización de recursos autóctonos.
- Las tecnologías de conversión generalmente son modulares y con pequeños períodos de construcción, lo que permite su implantación en emplazamientos muy diversos. Esta característica es muy relevante, al considerar el potencial de las energías renovables en los países en vías de desarrollo.
- Generalmente requieren fuertes inversiones iniciales pero tienen bajos costes de operación.
- Son accesibles a países con un bajo nivel de desarrollo tecnológico, lo que posibilita la generación de empleo, tanto en zonas agrarias (biomasa) como urbanas.
- Su reducido impacto ambiental las convierte en un elemento clave en todas las estrategias tendentes a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y lluvia ácida.
- Al utilizar un recurso inagotable, no se encuentran afectadas por los problemas de escasez o desaparición a largo plazo, que tienen otros recursos energéticos.



Energía solar



Energía hidroeléctrica



Energía geotérmica



Energía eólica



Energía oceánica



Biomasa

FIGURA 8.5. Energías renovables.

8.4.1. Energía solar

La luz solar ha sido siempre un elemento trascendental en la vida del hombre. Prácticamente, toda la energía que recibe la Tierra procede del Sol. Nuestros antepasados fueron conscientes de este fenómeno, y prueba de ello, es que el Sol fue objeto de culto en la mayor parte de las civilizaciones antiguas. Así los antiguos egipcios divinizaban al Sol en Horus, Ra y Atón, y en los pueblos mesopotámicos hay muestras de divinidades solares en los zigurats. Algo parecido cabría decir del papel del Sol entre griegos y romanos, representado por Helios o Febo y Apolo. Sin embargo, donde alcanzó su mayor apogeo fue en las civilizaciones precolombinas (aztecas, mayas, incas, etc.) que llegaron a ofrecer múltiples sacrificios humanos.

El Sol es una estrella formada por diferentes elementos en estado gaseoso (principalmente hidrógeno), con un diámetro de 1,4 millones de kilómetros. En su interior existen elevadas presiones, presentándose temperaturas de varios millones de grados, que producen de forma espontánea e ininterrumpida un proceso de fusión nuclear, siendo éste el origen de la energía solar.

Pese a que el Sol lleva proporcionándonos energía durante 6.000 millones de años, aún existe suficiente cantidad de hidrógeno en su núcleo para mantener el ritmo actual de disipación energética durante 8.000 millones de años más, como mínimo, sin cambios significativos en su aspecto o en su comportamiento, por lo que se puede considerar como una fuente inagotable de energía.

El aprovechamiento directo de la energía solar se hace de diferentes formas:

- Calentamiento directo de edificios por el Sol.
- Acumulación del calor solar.
- Generación de electricidad.

Energía solar térmica

Una aplicación cada vez más habitual de la energía solar es la obtención de electricidad, para complementar a la que proporciona las centrales eléctricas convencionales. Este tipo de energía será competitiva cuando disminuya el precio de la tecnología que utiliza.

La aproximación más sencilla de la energía solar térmica es recoger los rayos del Sol y hacerlos incidir directamente para calentar el agua y poner en funcionamiento un generador de vapor. Existen tres diseños en desarrollo: parabólicos, torre y plato/motor; todos emplean espejos que concentran hasta 5.000 veces la radiación solar.

Energía solar fotovoltaica

La producción de energía eléctrica a través del efecto fotoeléctrico consiste en la utilización de materiales semiconductores [11]. Cuando un material de este tipo absorbe la radiación solar, se generan en el mismo cargas positivas y negativas que se recogen en los electrodos correspondientes y pasan finalmente a un circuito eléctrico.

Este tipo de energía tuvo su origen en sistemas para alimentar satélites en el espacio, y el mercado de aplicaciones terrestres se abrió al producirse una fuerte reducción de los costes de producción de los paneles fotovoltaicos.

[11] **Materiales semiconductores**: sólidos con propiedades intermedias entre un conductor y un aislante. El material más desarrollado y empleado en aplicaciones a gran escala es el silicio.

Actualmente, las aplicaciones esenciales de estas células solares son: bombeo de agua a poblaciones y sistemas de regadío, iluminación de viviendas y alumbrado público, refrigeración, recarga de baterías, etc.

La gran ventaja de este tipo de energía es su simplicidad y versatilidad. Las células solares son portátiles y pueden emplearse para consumo local. El empleo de este tipo de energía en zonas remotas resulta más barato que prolongar las líneas de distribución de electricidad por cableado.

8.4.2. Energía hidroeléctrica, geotérmica, eólica y oceánica

Energía hidroeléctrica

Las centrales hidroeléctricas emplean el ciclo hidrológico para obtener energía, se aprovecha el movimiento del agua para producir electricidad haciendo que un fortísimo chorro de agua empuje las paletas que hacen girar un generador.

La energía hidroeléctrica es la más extendida [12] de todas las fuentes renovables para producción de electricidad, así como la más conocida y desarrollada, tanto en su forma tradicional basada en grandes pantanos que almacenan el recurso para su utilización energética, como a través del aprovechamiento de caudales y saltos naturales pequeños.

A pesar de que la energía hidroeléctrica es una de las mas limpias (no emite CO_2 ni otros contaminantes), el consumo de este tipo de energía supone un alto coste medioambiental; el agua confinada detrás de los embalses afecta gravemente a los ecosistemas [13].

Los pantanos también tienen algunos aspectos ambientales positivos ya que son muy útiles para determinadas aves acuáticas que los utilizan para alimentarse o criar.

Energía geotérmica

Este recurso energético no tiene su origen en la radiación solar. Consiste en el aprovechamiento del calor existente en algunas zonas de la corteza terrestre que provocan el calentamiento de acuíferos en forma de

[12] La energía hidroeléctrica genera el 20% de la producción energética mundial. Es una energía renovable pero no alternativa, estrictamente hablando, ya que se usa desde hace muchos años.

[13] Uno de los ejemplos más famosos es el de la presa de Assuan en Egipto. Su presencia impide la inundación anual del valle del Nilo, lo que ha provocado una reducción del aporte de nutrientes a las cosechas y la disminución del delta del Nilo.

agua caliente o vapor que pueden ser utilizados, dependiendo del valor energético del recurso, para producir electricidad o calor para su uso en aplicaciones industriales o domésticas.

La Tierra por si misma genera en su núcleo gran cantidad de calor debido a la desintegración radiactiva de los radioisótopos presentes en ella. Las aguas termales y los volcanes son zonas de la corteza terrestre que debido a anomalías geológicas, concentran el calor procedente del interior de la Tierra.

Algunos países como Islandia o Nueva Zelanda obtienen parte de sus necesidades energéticas de esta fuente de energía. La bomba de calor geotérmico es una tecnología en expansión que está alcanzando un rápido crecimiento en los mercados.

La energía geotérmica contamina térmicamente los ecosistemas, y sus aguas deben ser purificadas previamente para no contaminar la atmósfera ya que llevan disueltas sales y gases con un gran contenido de azufre.

Energía eólica

El viento puede considerarse como una variante de la energía solar. Los vientos son flujos de aire que se originan por la tendencia a igualar las presiones de las masas de aire que han experimentado un calentamiento diferente por la absorción de la radiación solar.

La utilización de la energía del viento ha experimentado un gran desarrollo. El mercado europeo de la energía eólica crece un 35% cada año y es la segunda fuente más importante de energía «limpia», después de la hidroeléctrica. Europa aporta el 75% de la energía eólica mundial, siendo Alemania y España los líderes de esta producción [14].

Energía oceánica

Los océanos constituyen un gran almacén de energía. Ésta se encuentra almacenada en las mareas, en las olas y en los gradientes de temperatura.

Las mareas se originan por la atracción gravitatoria entre el Sol y la Luna y pueden tener variaciones de varios metros entre la bajamar y la pleamar. Para extraer la energía de las mareas se utilizan procedimientos

[14] La energía eólica es un ejemplo primordial de cómo un esfuerzo ambicioso de la investigación ha llevado a Europa al liderazgo en esta tecnología.

similares a los utilizados en los cauces de los ríos. Es una fuente de energía muy escasa ya que hay muy pocos lugares que reúnan los requisitos para construir estos embalses.

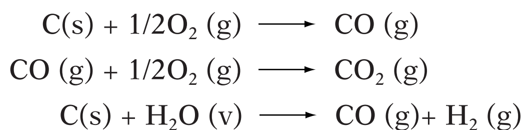
Se han propuesto diversas tecnologías experimentales para convertir la energía de las olas en electricidad, pero aun no se ha logrado un sistema que sea económicamente rentable y también existen algunos proyectos para explotar los gradientes térmicos de los océanos; las diferencias de temperatura en ellos pueden llegar a ser de mas de 20 °C.

8.4.3. Biomasa

La **biomasa** es una fuente de energía renovable siempre que se utilice adecuadamente y sigue siendo un recurso energético muy atractivo. Consiste en la utilización de residuos agrícolas, ganaderos, industriales y urbanos para, mediante un proceso de conversión termoquímica, como la combustión o gasificación, producir electricidad en sistemas parecidos a los que se utilizan en centrales térmicas de carbón. Una gran parte de estas aplicaciones se da en procesos de cogeneración (electricidad y calor para procesos) como sistema de autoabastecimiento en industrias que generan estos residuos (pasta de papel, maderas, etc.).

Gasificación

El proceso de gasificación se basa en llevar a cabo una combustión pobre en oxígeno, que genera fundamentalmente monóxido de carbono, al mismo tiempo que se hace circular vapor de agua a través del lecho de combustible incandescente, con lo que se genera hidrógeno y más CO, la mezcla resultante se conoce como **gas de gasógeno**:



$$C(s) + 1/2O_2\,(g) \longrightarrow CO\,(g)$$
$$CO\,(g) + 1/2O_2\,(g) \longrightarrow CO_2\,(g)$$
$$C(s) + H_2O\,(v) \longrightarrow CO\,(g) + H_2\,(g)$$

Biocombustibles para el transporte

En este apartado se encuentran los aceites vegetales (colza, girasol, soja) y ésteres metílicos o etílicos derivados de dichos aceites, así como los bioalcoholes obtenidos por fermentación de la biomasa, como el etanol (Figura 8.6).

Los bioaceites y sus derivados tienen aplicación en motores Diesel, sustituyendo al gasóleo de automoción o mezclados con el mismo, mientras que los bioalcoholes tienen su aplicación como sustitutivos o aditivos de la gasolina.

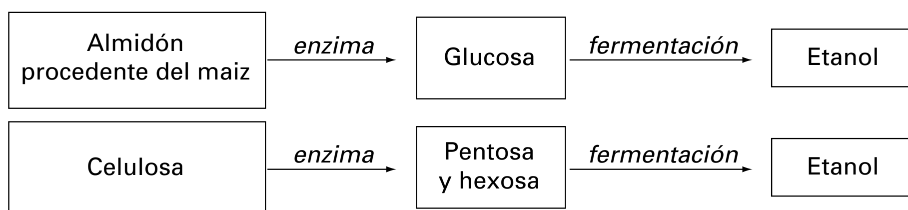


FIGURA 8.6. Procesos biocatalíticos de producción de etanol.

Biometanización

El tratamiento anaerobio de la materia orgánica se denomina **biometanización** y es un proceso biológico basado en la transformación de una parte de la fracción fermentable o putrescible de los residuos en gas metano. Este proceso ocurre en los vertederos, donde en el pasado el gas metano era explosionado, pero actualmente existen tecnologías para almacenar y transportar este gas para utilizarlo como combustible.

Últimamente se ofrece una gran oportunidad de incrementar el uso de la biomasa para producción de electricidad a través de cultivos energéticos, ya que la política agraria común de la Unión Europea propicia el abandono de grandes cantidades de tierra cultivable para productos alimenticios, y en su lugar cultivar productos para emplearlos con fines exclusivamente energéticos.

8.4.4. El hidrógeno como combustible

«...Sí amigos míos, yo creo que el agua será empleada algún día como combustible, que el *hidrógeno* y el oxígeno que la constituyen, utilizados aislada o simultáneamente, suministrarán una fuente de luz y de calor inagotable, dotada de una intensidad de la que carece la hulla... El agua será el carbón del futuro», *La Isla Misteriosa,* Julio Verne, 1874.

Cuando Julio Verne escribió su novela, estaba haciendo ciencia-ficción, pero 100 años más tarde, se celebró la primera conferencia internacional sobre la energía del hidrógeno. Por lo tanto, no es una alterna-

tiva nueva, pero sí que ha cobrado nuevo énfasis. La posibilidad de usar el hidrógeno como combustible está siendo considerada por científicos y técnicos desde hace algunas décadas, pero el interés por ella de los gobiernos y de los grandes productores de energía es reciente.

La combinación del hidrógeno con el oxígeno es una combustión que libera energía, de manera semejante a la combustión de la madera, el carbón o el petróleo. La enorme ventaja del hidrógeno es que, en un proceso de combustión estricto, el único producto residual es agua.



$$H_2 + 1/2O_2 \longrightarrow H_2O + \text{energía}, \Delta H = -242 \text{ kJ mol}^{-1}$$

En la práctica, la combustión del hidrógeno se realiza mediante su combinación con el oxígeno del aire, lo que inevitablemente conduce a la aparición de algunos productos residuales contaminantes derivados de los otros componentes del aire atmosférico (nitrógeno, carbono, etc.). Pero, en cualquier caso, la contaminación derivada del uso de hidrógeno estaría muy por debajo de la que producen los combustibles fósiles.

Otra ventaja importante del hidrógeno como combustible es su abundancia en la naturaleza, en cuanto que forma parte del agua. Hay varios procesos que permiten descomponer el agua y obtener en forma gaseosa hidrógeno separado del oxígeno. Sin embargo, estos procesos se han utilizado siempre a nivel de laboratorio o a pequeña escala industrial. Si el consumo del hidrógeno como fuente de energía llegara a cierto volumen, los procedimientos conocidos deberían ser sin duda mejorados para una aplicación más efectiva y a mayor escala.

La producción del hidrógeno a partir del agua requiere a su vez otra energía, normalmente electricidad. Por esta razón se ha considerado que la utilización de hidrógeno como combustible exige su conexión con otra fuente de energía que permita producirlo. Se estudian como posibles fuentes primarias la solar y la residual (o nocturna) de las actuales centrales nucleares y térmicas. Se construyen así los denominados «esquema energético solar-hidrógeno» y «esquema energético nuclear-hidrógeno».

El transporte y la acumulación del hidrógeno para su uso como combustible requiere igualmente importantes avances científicos y técnicos. Las formas habituales de realizarlo hoy día (hidrógeno gaseoso a alta presión en botellas e hidrógeno líquido en recipientes criogénicos) no parecen adecuadas en una sociedad que llegará a hacer uso masivo del hidrógeno como combustible [15].

[15] En el año 2003 empezó a circular, en la ciudad de Madrid, el primer autobús de hidrógeno a modo experimental.

Entre las nuevas alternativas para la acumulación y transporte de hidrógeno está recibiendo una atención prioritaria en diversos países la utilización de hidruros metálicos. Depósitos de estos materiales son el fundamento de algunos vehículos experimentales ensayados en los últimos años por las grandes compañías productoras de automóviles.

8.4.5. Evolución de las energías renovables

Las energías renovables tienen que tener un papel importante en el suministro energético y serán la clave para que la Unión Europea cumpla con el compromiso del Protocolo de Kioto, y para alcanzar un desarrollo sostenible en las próximas décadas [16].

El Consejo de la Unión Europea adoptó, en septiembre de 2001, la Directiva sobre la promoción de la electricidad obtenida a partir de fuentes de energías renovables, y se plantea como objetivo duplicar el consumo total de las energías renovables, pasando del actual 6% al 12% en el 2010, y también alcanzar el 22% de la electricidad a partir de fuentes renovables.

En España, la participación de las energías renovables es principalmente y por este orden, biomasa, hidráulica y eólica. La falta de finan-

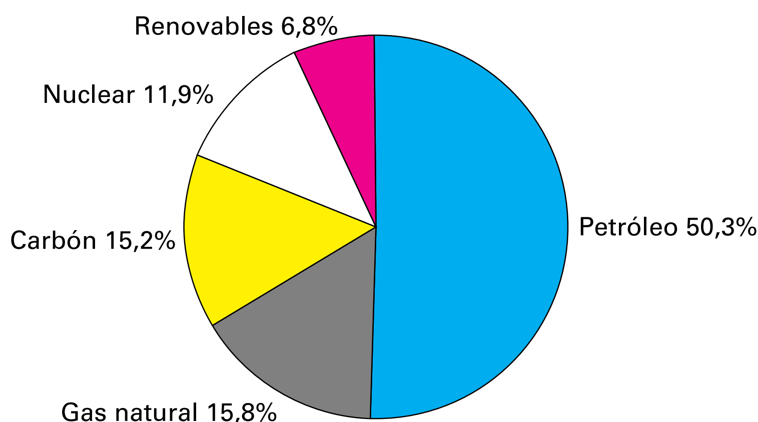


FIGURA 8.7. Consumo de energía primaria en España (datos de 2003).

[16] El término **desarrolo sostenible** se acuñó en 1987 en el informe Brundtland y se definió como «una forma de desarrollo o progreso que cubre las necesidades de las presentes generaciones sin comprometer la capacidad de futuras generaciones para satisfacer sus propias necesidades».

ciación hace que el resto de las energías renovables tengan poca participación en el consumo energético. Todavía queda mucho por hacer pero se están adoptando medidas con el fin de alcanzar al final del año 2010 que el 20% de la energía consumida sea limpia.

8.5. EFICIENCIA ENERGÉTICA

Es imprescindible reducir la dependencia de la economía de los combustibles fósiles. Es una tarea urgente, no se puede seguir basando la forma de vida en fuentes de energía no renovables que se van agotando. Para lograr este objetivo es muy importante realizar grandes esfuerzos para obtener energía, de forma económica y respetuosa con el ambiente, tal como hemos visto a lo largo de este Tema, pero lo más importante, es aprender a usar eficientemente la energía lo que significa no emplearla en actividades innecesarias y conseguir hacer los trabajos con el mínimo consumo posible.

La mejora de la eficiencia energética requiere un conocimiento exhaustivo de la utilización de la energía por parte de la sociedad. Desarrollar tecnologías y sistemas de vida y trabajo que ahorren energía es lo más importante para lograr un auténtico desarrollo, que se pueda llamar sostenible.

Entre las posibilidades más interesantes de ahorro de energía están:

Cogeneración

Se llama cogeneración de energía a una técnica en la que se aprovecha el calor residual. Por ejemplo, utilizar el vapor caliente que sale de una instalación tradicional, como podría ser una turbina de producción de energía eléctrica, para suministrar energía para otros usos, como la calefacción de edificios.

Esta técnica se emplea cada vez más en industrias, hospitales, hoteles y, en general, en instalaciones en las que se produce vapor o calor, porque supone importantes ahorros energéticos y por tanto económicos, que compensan las inversiones que hay que hacer para instalarla.

Aislamiento de edificios

Se puede ahorrar mucha energía aislando adecuadamente las viviendas, oficinas y edificios que necesitan calefacción o aire acondicionado para mantenerse confortables. Los edificios «inteligentes» se diseñan para

ajustar mediante sensores y sistemas de control, el suministro de calor, aire acondicionado e iluminación, a las necesidades de los ocupantes. Construir edificios mejor aislados e inteligentes, a la larga es más económico porque ahorra energía.

Está demostrado que se puede ahorrar desde un 15% hasta un 40% del consumo de energía con medidas tan sencillas como plantar árboles, que den sombra en verano o que corten los vientos del invierno.

Ahorro de combustible en el transporte

En España, el transporte emplea algo menos de la mitad de todo el petróleo consumido en el país. En todo el mundo los automóviles, especialmente, junto a los demás medios de transporte, son los principales responsables del consumo de petróleo, de la contaminación y del aumento de CO_2 en la atmósfera. Por esto, cualquier ahorro de energía en los motores o el uso de combustibles alternativos que contaminen menos, tiene una gran repercusión [17].

Las mejoras en el diseño aerodinámico de los automóviles, su disminución de peso y las nuevas tecnologías usadas, permiten construir motores más eficientes que emplean menor cantidad de combustible por kilómetro.

También se están construyendo interesantes prototipos de coches que funcionan con electricidad, con metanol o etanol, o con otras fuentes de energía alternativas que contaminan menos y ahorran consumo de petróleo. Los coches eléctricos pueden llegar a ser interesantes cuando sus costes y rendimientos sean competitivos, pero siempre que consuman electricidad producida por medios limpios.

Lo último en vehículos de emisión cero es el empleo de pilas de combustible. El sector del transporte tiene que evolucionar notablemente en el futuro, es necesario que la legislación favorezca la implantación de nuevos modelos para conseguir una mayor eficiencia energética.

Industrias

En los países desarrollados la industria utiliza entre la cuarta parte y un tercio del total de energía consumida en el país. En los últimos años se ha notado un notable avance en la reducción del consumo de energía por parte de las industrias. Las empresas se han dado cuenta de que una

[17] Una política sostenible de transporte debe procurar el uso de modos de transporte inocuos para el medio ambiente y fomentar el uso del transporte público.

de las maneras más eficaces de reducir costes y mejorar los beneficios es usar eficientemente la energía. Reciclar las materias primas es una de las principales formas de ahorrar energía. La importancia de la conservación de materia y energía y protección medioambiental ha motivado el desarrollo de la denominada **química verde** [18].

Ahorro de energía en el mundo

En los países desarrollados, el consumo de energía en los últimos veinte años no sólo no ha crecido como se había previsto, sino que ha disminuido. Las industrias fabrican sus productos empleando menos energía; los aviones y los coches consumen menos combustible por kilómetro recorrido, y se gasta menos combustible en la calefacción de las casas porque los aislamientos son mejores. Se calcula que desde 1970 a la actualidad se usa un 20% de energía menos, de media, en la generación de la misma cantidad de bienes.

En cambio en los países en desarrollo, aunque el consumo de energía por persona es mucho menor que en los desarrollados, la eficiencia en el uso de energía no mejora. Esto sucede, entre otros motivos, porque la mayoría de las veces se implantan tecnologías anticuadas.

[18] **Química Verde**: Se ocupa del diseño de productos y procesos químicos que reducen o eliminan el uso y producción de sustancias peligrosas.

Ejercicios de autocomprobación

1. El gas natural, formado esencialmente por metano, reacciona a alta temperatura, con vapor de agua para dar una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno denominada «gas de síntesis». A partir de este gas se pueden preparar diversos compuestos orgánicos como metanol, ácido acético y amoníaco. Indicar con fórmulas como se pueden llevar a cabo estas reacciones.

2. En una central térmica se queman 2.000 t/día de un carbón que tiene un contenido de azufre de 1,4%. Calcular:

   a) Las toneladas de dióxido de azufre generadas al mes.

   b) La cantidad diaria de carbonato cálcico que se debe añadir al proceso de combustión para reducir un 90% las emisiones de dióxido de azufre.

3. El hexano reacciona a 1.000 °C y en presencia de un catalizador para dar metano, eteno, etano y propeno. En otras condiciones y con un catalizador apropiado da benceno. Indicar que tipo de reacción tiene lugar y formular las reacciones.

4. Completar las siguientes ecuaciones nucleares e identificar X:

   a) $^{212}_{84}Po \longrightarrow ^{208}_{82}Pb + X$

   b) $^{137}_{55}Cs \longrightarrow ^{0}_{-1}\beta + X$

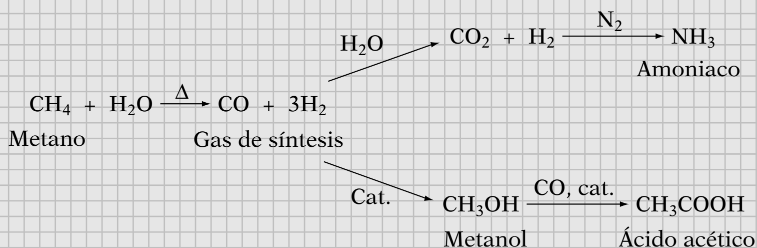
   c) $^{40}_{19}K \longrightarrow ^{40}_{20}Ca + X$

   d) $^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{99}_{40}Sr + ^{135}_{52}Te + 2X$

5. ¿Por qué el hidrógeno es un buen combustible y se podría usar extensamente en el futuro?

Soluciones a los ejercicios de autocomprobación

1.



2. La combustión de 1 mol de azufre genera 1 mol de SO_2



$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$

a)

$$\text{Cantidad mensual de } SO_2 = \frac{2.000 \text{ t carbón}}{\text{día}} \times \frac{10^6 \text{ g}}{1 \text{ t}} \times$$

$$\times \frac{1{,}4 \text{ g S}}{100 \text{ g carbón}} \times \frac{1 \text{ mol S}}{32{,}07 \text{ g S}} \times \frac{1 \text{ mol } SO_2}{1 \text{ mol S}} \times \frac{64{,}07 \text{ g } SO_2}{1 \text{ mol } SO_2} \times$$

$$\times \frac{1 \text{ t } SO_2}{10^6 \text{ g } SO_2} \times \frac{30 \text{ días}}{\text{mes}} = 1{,}68 \times 10^3 \text{ t de } SO_2/\text{mes}$$

b) $SO_2 + 1/2O_2 + CaCO_3 \longrightarrow CaSO_4\downarrow + CO_2$

$$\text{Cantidad de } CaCO_3 = \frac{55{,}94 \text{ t de } SO_2}{\text{día}} \times \frac{10^6 \text{ g}}{1 \text{ t}} \times$$

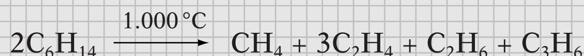
$$\times \frac{1 \text{ mol } SO_2}{64{,}07 \text{ g } SO_2} \times \frac{90 \text{ mol } SO_2 \text{ (reducidos)}}{100 \text{ mol } SO_2 \text{(totales)}} \times$$

$$\times \frac{1 \text{ mol } CaCO_3}{1 \text{ mol } SO_2} \times \frac{100{,}9 \text{ g } CaCO_3}{1 \text{ mol } CaCO_3} \times \frac{1 \text{ t } CaCO_3}{10^6 \text{ g } CaCO_3} =$$

$$= 79{,}28 \text{ t de } CaCO_3/\text{día}$$

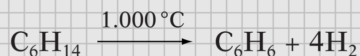
3.

Craqueo catalítico



$$2C_6H_{14} \xrightarrow{1.000\,°C} CH_4 + 3C_2H_4 + C_2H_6 + C_3H_6$$

Reformado



$$C_6H_{14} \xrightarrow{1.000\,°C} C_6H_6 + 4H_2$$

4. *a)* Partícula α, ${}^{4}_{2}He$ *b)* ${}^{137}_{56}Ba$ *c)* ${}^{0}_{-1}\beta$ *d)* ${}^{1}_{0}n$

5. El hidrógeno es un combustible de gran potencial para el futuro, tiene más contenido de energía por unidad de peso que cualquier otro combustible y en caso de accidente se dispersaría rápidamente. El producto primario de la combustión de hidrógeno es el **vapor de agua y evita por completo la emisión de dióxido de carbono**.

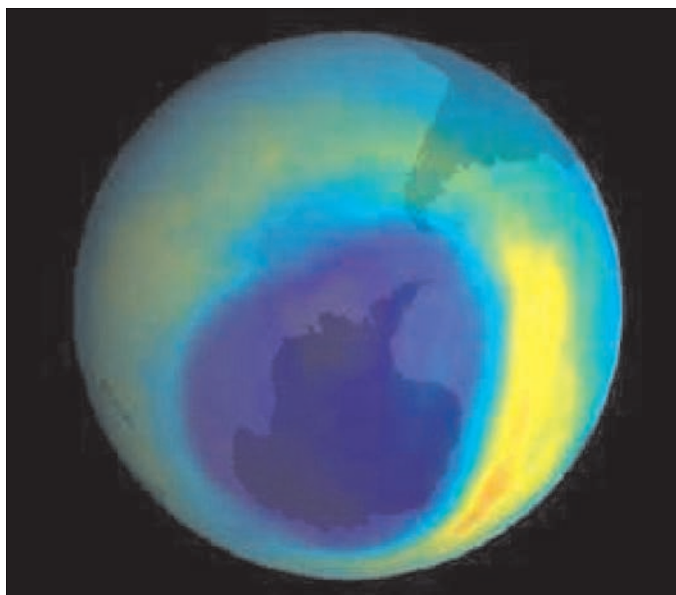
El hidrógeno presenta como inconvenientes que tiene una temperatura de ebullición muy baja (20 K) y forma mezclas explosivas con el aire y que los procesos para obtenerlo consumen mucha energía.

En plena búsqueda de nuevas fuentes de energía, el hidrógeno es uno de los combustibles más viables y ya está siendo introducido con éxito en el sector del transporte y se están logrando grandes avances en las reacciones de fusión.

UNIDAD DIDÁCTICA III

Tema 9
QUÍMICA DE LA ATMÓSFERA

Soledad Esteban Santos



Agujero de ozono (imagen vía satélite)

SUMARIO

OBJETIVOS

1. Describir las características físico-químicas y la composición química de cada región atmosférica, así como sus variaciones más significativas de una a otra región.
2. Explicar las razones por las que la atmósfera resulta imprescindible para el desarrollo de la vida en la Tierra.
3. Distinguir los diferentes tipos de contaminación, así como sus causas, consecuencias y agentes que los provocan.
4. Conocer las alteraciones que la atmósfera sufre en su composición química como resultado de muchas actividades del ser humano.
5. Valorar con un sentido crítico los efectos negativos de muchas de esas alteraciones y su repercusión en la vida en nuestro Planeta.

9.1. INTRODUCCIÓN

Alrededor de nuestro Planeta y formando parte del mismo, existe una capa relativamente delgada constituida por una mezcla de materiales gaseosos que se denomina **atmósfera** (del griego *atmos*, vapor) y que comúnmente conocemos como aire. Y la forma de vida en la Tierra está en función, principalmente, de esta envoltura gaseosa que la rodea. Porque la atmósfera cumple en este sentido una doble función. Por una parte, contiene determinadas sustancias imprescindibles para crear la materia de los seres vivos y para obtener la energía que precisan éstos en sus funciones vitales. Por otra, protege al Planeta de la agresión del espacio exterior. Concretando algo más y en referencia al primer aspecto, la atmósfera es la fuente del oxígeno necesario para la respiración, del dióxido de carbono empleado por las plantas en el fenómeno de la fotosíntesis y del nitrógeno que consumen también las plantas y ciertas bacterias para sintetizar sus propias biomoléculas nitrogenadas.

En cuanto al segundo aspecto, la atmósfera cumple una labor protectora que resulta de vital importancia, ya que absorbe la mayor parte de los rayos cósmicos que llegan del espacio exterior, así como gran cantidad de las radiaciones electromagnéticas del sol. A esto habría que añadir que es fundamental para que se cumpla el ciclo hidrológico del Planeta y para estabilizar su temperatura. Todo lo cual es esencial para mantener la vida en la Tierra.

Pero también, frente a estas acciones tan positivas y esenciales para nuestra existencia y la del Planeta, la atmósfera es el lugar donde se alojan o se producen muchos agentes contaminantes que causan graves daños, tanto a organismos vivos como a materiales inertes de la Tierra.

La **química atmosférica** se dedica al estudio de los fenómenos químicos que tienen lugar en la atmósfera y de la composición química de

ésta. Quedaría englobada dentro de una disciplina más amplia, la ciencia atmosférica, que abarca también otros aspectos, como son, entre otros, los relacionados con los movimientos de las masas de aire y con el balance energético dentro de la atmósfera.

9.2. REGIONES DE LA ATMÓSFERA

Hemos dicho que esta capa que constituye la atmósfera es relativamente delgada. Efectivamente, la parte más importante de la atmósfera tiene en su conjunto un grosor de tan sólo algo más de 100 km. Además no es uniforme, puesto que sus características dependen de su distancia a la superficie terrestre. La atmósfera se halla así estratificada en función de la relación temperatura/densidad, lo cual a su vez es el resultado de las interrelaciones de determinados procesos físicos y fotoquímicos (fenómenos químicos inducidos por la luz) que tienen lugar en ella, dividiéndose en varias regiones o zonas (Fig. 9.1):

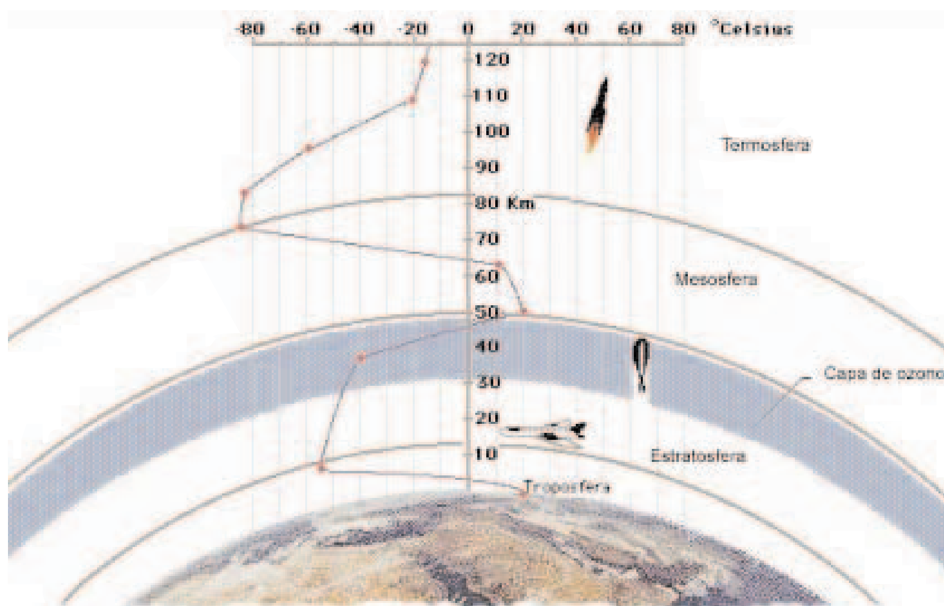


FIGURA 9.1. Regiones de la atmósfera.

Troposfera

La troposfera es la zona de la atmósfera más próxima a la corteza terrestre y precisamente es en ella donde se desarrolla la vida de las distintas especies. Su altura, medida a nivel del mar, es de unos 10-16 km y su composición, en cuanto a los gases que la integran, es bastante homogénea (aunque no lo es respecto a su contenido de vapor de agua). Los vientos —masas de aire en movimiento— aparecen en esta región y son los responsables de esa uniformidad: esas masas de aire se desplazan de un lugar a otro, pudiendo incluso dar la vuelta a la Tierra, con lo cual los distintos gases de la troposfera se mezclan mejor. También en esta región es donde se forman las nubes. La **temperatura** de esta zona va disminuyendo con la altura, es decir, a medida que nos vamos alejando de la superficie terrestre, alcanzando así unos –56 °C en el límite superior de la troposfera. Esto es debido a que la superficie terrestre irradia calor, con lo que el aire más próximo, al estar en contacto con ella, se calienta.

Estratosfera

Sigue en altura a la región anterior, situándose entre el límite superior de la troposfera y los 50 km de distancia de la superficie terrestre. Su temperatura, contrariamente a lo que cabría esperar, es mayor que la de la troposfera y va aumentando con la altura, llegando al máximo de –2 °C. Esto es debido a la presencia en esta región de considerables cantidades de ozono que absorbe energía de las radiaciones ultravioleta (como se discutirá después, en el apartado 9.6.2), responsables de este efecto de calentamiento.

Ionosfera

Se extiende entre los 50 y 500 km. Esta región se subdivide a su vez en dos partes: la **mesosfera** (de 50 a 85 km) y la **termosfera** (desde 85 km hasta el final de la atmósfera). En la mesosfera, al no existir especies capaces de absorber radiaciones, la temperatura disminuye hasta unos –92 °C. Y en la termosfera, por el contrario, las temperaturas pueden llegar hasta unos 1.200 °C ya que las especies gaseosas que existen allí absorben radiaciones de energía muy elevada (es decir, de longitudes de onda muy pequeñas, inferiores a 200 nm).

9.3. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE LA ATMÓSFERA

Además de su composición desde el punto de vista químico, en el estudio de la atmósfera y de sus fenómenos es fundamental considerar también sus características físicas y la variación de las mismas. De esta manera se podrán estudiar y comprender la contaminación y toda la química atmosférica. De éstas características físicas las más importantes son la densidad, la presión atmosférica y la temperatura.

9.3.1. Densidad

Toda esta capa gaseosa que en su conjunto constituye la atmósfera y que rodea a la Tierra, se mantiene así debido a las fuerzas gravitatorias que sobre ella ejerce nuestro Planeta. Por esta razón, la atmósfera es más densa cuanto más próxima esté a la superficie terrestre. Se ha comprobado que, efectivamente, su densidad disminuye de manera regular a medida que la distancia a la Tierra se hace mayor, de tal forma que casi toda la masa de la atmósfera —excepto un 0,0001%— se encuentra a una distancia menor de 100 km (es decir, en la troposfera, estratosfera y mesosfera). Y más del 99% de la masa total de la atmósfera se halla dentro de unos 30 km desde la superficie terrestre (altitud de valor pequeñísimo comparado con el del radio de la Tierra). En la mesosfera ya hay muy poco aire, extendiéndose en realidad cientos de kilómetros hasta confundirse con el espacio exterior. Por otro lado, la mayor parte de la masa de la atmósfera —72% en peso— se sitúa en la troposfera, es decir a menos de 10 km de altura.

9.3.2. Presión atmosférica

Los gases de la atmósfera, por su condición de tales, ejercen una presión sobre los objetos situados en su seno (ver Tema 2). Se denomina **presión atmosférica** y se mide con un aparato, el barómetro (del término griego *baros*, pesadez), ideado por el italiano **Torricelli** en el siglo XVII (Fig. 2.1, en Tema 2).

La presión atmosférica varía sensiblemente con la altura, disminuyendo de forma casi exponencial con ésta debido a que la densidad del aire también disminuye en ese sentido, como se acaba de ver. Además, las capas superiores de la atmósfera ejercen una presión sobre los niveles más bajos de aire. Por esta razón, el valor de la presión atmosférica varía según el lugar geográfico donde se mida, dependiendo de su altura. Así, en una montaña es inferior a la del nivel del mar. A nivel del mar suele ser del orden de 760 mm de mercurio, es decir de 1 atm, que es lo que se

conoce como presión normal (ver Tema 2). También depende de la temperatura y de otras condiciones climáticas y, como resultado de todos estos factores, su valor tiene grandes fluctuaciones. Por otra parte, la variación de la presión atmosférica determina en gran manera, a su vez, las características de la atmósfera.

9.3.3. Temperatura

Ya hemos visto, aunque a grandes rasgos, la temperatura de las distintas regiones atmosféricas y su variación con la distancia a la superficie terrestre. No obstante, a veces ocurre un fenómeno de gran trascendencia cara a la contaminación atmosférica. Se trata de la **inversión de la temperatura**, llamada así porque está en oposición a la tendencia general de que a distancias relativamente cercanas a la superficie terrestre la temperatura disminuye al aumentar la altitud. En este caso lo que ocurre es lo contrario, es decir, que al aumentar la altitud la temperatura también aumenta. Dificulta la circulación vertical del aire, lo que da lugar a un estancamiento de éste y a que los agentes contaminantes se queden localizados en la zona donde se produce la inversión. Posteriormente, al estudiar el **smog fotoquímico** se verá la importancia de este fenómeno (apartado 9.9).

9.4. COMPOSICIÓN DE LA ATMÓSFERA

La atmósfera terrestre es una mezcla de diversas sustancias gaseosas, entre diez y veinte gases diferentes. Los principales componentes en las regiones más próximas a la superficie terrestre (troposfera, estratosfera y mesosfera) son nitrógeno y oxígeno, aunque en proporciones diferentes en cada una de esas regiones.

Como la zona que más nos interesa es la troposfera por tratarse de aquélla en la que se desarrolla la vida en nuestro planeta, estudiaremos más detenidamente la composición en dicha zona. En la Tabla 9.1. aparecen sus principales componentes. Las proporciones de los distintos gases se dan en tantos por ciento (%), ya sea en masa, ya sea en volumen. El que se dé en volumen deriva claramente de la ley de Avogadro (ver Tema 1), puesto que bajo las mismas condiciones de presión y temperatura el número de partículas de un gas es proporcional al volumen que ocupa. Sin embargo, como las partículas de cada gas tienen masa diferente, el porcentaje dado en volumen no coincide con el dado en masa. La composición siempre se da considerando el aire seco, es decir, sin vapor de agua, ya que la proporción de este último es variable.

TABLA 9.1. Composición del aire seco en la troposfera

Componente	% (en volumen)	ppm* (en volumen)	% (en masa)	ppm (en masa)
Nitrógeno	78,08		75,6	
Oxígeno	20,95		23,1	
Argón	0,934		1,29	
Dióxido de carbono	0,035		0,048	
Neón	$1,82 \times 10^{-3}$	18,20		12,00
Helio	$5,24 \times 10^{-4}$	5,24		0,72
Kripton	$1,14 \times 10^{-4}$	1,14		3,2
Xenon	$8,70 \times 10^{-6}$	0,087		0,41
Hidrógeno	$0,50 \times 10^{-4}$	0,50		0,035

* ppm = partes por millón.

Como se puede observar, el aire de la troposfera está constituido principalmente por nitrógeno (78% en volumen, aproximadamente) y por oxígeno (21%), que son los llamados **componentes mayores**. Después siguen pequeñas cantidades del gas noble argon (cerca de un 1%) y de dióxido de carbono (0,035%), que son los **componentes menores**, y en mucha menor proporción se encuentran otros **gases nobles e hidrógeno**. Muchos de los componentes menores tienen su origen sobre todo en procesos naturales, ya sean biológicos o de actividades volcánicas. Además de todos estos componentes en los últimos tiempos han aparecido en la atmósfera nuevos gases, aunque ya en cantidades mucho menos importantes, sólo en **trazas**, como son metano, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, amoníaco, clorofluorocarbonos (CFC), etc., e, incluso, las proporciones de los ya existentes han cambiado. Todo esto es debido principalmente a la actividad humana, es decir, a las llamadas **actividades antropogénicas**, y dan lugar a los fenómenos de contaminación atmosférica y a otros problemas muy importantes en el medio-ambiente, que estudiaremos más adelante.

Aunque no se ha tabulado aquí, como se ha indicado expresamente con el término de «aire seco», el **vapor de agua** está también siempre presente en la troposfera pero en concentración muy variable. Por este motivo y por las especiales características de los fenómenos que están directamente relacionados con el vapor de agua, se tratará éste en otro apartado (9.5.1).

9.5. FENÓMENOS METEOROLÓGICOS

Hay una serie de fenómenos atmosféricos de carácter físico que están influidos por las propiedades químicas de la atmósfera y que, a su vez, influyen en éstas. Entre ellos hay que destacar las transiciones del agua en la naturaleza (de forma global, de líquido a vapor y de vapor a líquido), el transporte de calor, los vientos y los movimientos de masas de aire. Precisamente, el contenido de vapor de agua está íntimamente interrelacionado con muchos de estos fenómenos, y el clima y el tiempo son función de ellos. Por esta enorme relación multidireccional entre todos esos fenómenos su estudio es complejo. No obstante, cada vez se está avanzando más en su análisis y previsión mediante la ciencia que se dedica a ello, la **Meteorología**. Por otra parte, son importantísimos a la hora de estudiar ciertos problemas de la atmósfera, como son el **calentamiento global** del Planeta o la **contaminación atmosférica** (ver apartados 9.6.1, 9.8 y 9.9).

9.5.1. Vapor de agua

La concentración de vapor de agua en la troposfera, como dijimos, es muy variable. Depende de la región terrestre y las cantidades van desde 0,01% (en volumen) en las zonas polares al 5% en los trópicos, aunque el intervalo normal es del 1 al 3%. Y, dentro de cada región, cambia con la hora del día y con las condiciones meteorológicas. Estas grandes fluctuaciones son la causa de que cuando se expresa la composición del aire se haga con referencia al aire seco, eliminando todo vapor de agua.

La cantidad de vapor de agua de la atmósfera se expresa como humedad relativa del aire (recuerde en este punto los partes del tiempo que se dan en la televisión, por ejemplo). **¿Qué significa en este caso el término «relativa»?** A una temperatura dada puede haber en el aire hasta una cierta cantidad de vapor de agua, límite que no se puede sobrepasar. Cuando a una temperatura determinada el aire contiene la cantidad máxima posible de vapor de agua, se dice que está **saturado** de vapor de agua. La **humedad relativa** expresa la cantidad de vapor de agua presente en el aire como un tanto por ciento de la cantidad máxima de vapor de agua que tendría a esa misma temperatura (es decir, si estuviera saturado). Así, en condiciones de saturación la humedad relativa del aire sería un 100%. Si la humedad relativa a una cierta temperatura es por ejemplo del 40%, significa que el aire contiene solamente un 40% de la cantidad máxima que podría contener a esa temperatura. Por otra parte, la cantidad de vapor de agua que puede haber en el aire aumenta con la temperatura.

Por ello, aunque a primera vista resulte tal vez paradójico, en un día caluroso de verano puede haber en la atmósfera más cantidad de vapor de agua que en un día de invierno.

De los componentes del aire, el vapor de agua es el único que se condensa fácilmente al bajar la temperatura y pasa así a estado líquido (dando lugar a los fenómenos de formación de nubes, lluvia, etc.) o hasta estado sólido (nieve, escarcha, etc.). Así, las **nubes** se forman cuando una masa de aire se enfría de pronto, con lo cual la humedad relativa aumenta, pudiendo llegar incluso a saturarse de vapor de agua. Entonces el vapor se condensa a agua líquida, pero en forma de multitud de pequeñísimas gotas. Debido a su pequeño tamaño estas gotas no caen por gravedad a la superficie terrestre, sino que quedan suspendidas en la atmósfera, dando lugar a las nubes. Sin embargo, si estas gotas aumentaran de tamaño caerían en forma de **lluvia**. La formación y crecimiento de estas gotitas se favorece por la existencia de núcleos de condensación, como son partículas de polvo (por eso después de las erupciones volcánicas suele haber abundantes lluvias) e, incluso, cristales de hielo que se forman en las mismas nubes cuando las temperaturas son muy bajas. En esto se basa la creación de lluvias artificiales mediante la «siembra» de nubes, depositando en ellas ciertas sustancias que favorecen a formación de esos cristales de hielo.

Los demás gases de la atmósfera en condiciones ordinarias permanecen en estado gaseoso y sólo podrían condensarse a líquido —con excepción del dióxido de carbono, que pasaría directamente a sólido— a temperaturas sumamente bajas que no se alcanzan nunca de forma natural en nuestro Planeta.

De todo lo anterior se comprueba cómo en la Naturaleza el agua sufre una serie de transformaciones cíclicas: el agua de la hidrosfera se va evaporando y pasa a la atmósfera como vapor de agua, que al descender la temperatura se condensa y cae a la tierra, con lo que nuevamente volverá a formar parte de la hidrosfera. Esto formaría parte del **ciclo hidrológico** (ver Tema 10), del cual ya se habló brevemente al principio de este tema (ver apartado 9.1), diciendo que la atmósfera es fundamental para que se cumpla este ciclo. Ahora podemos comprender por qué.

9.5.2. Tiempo y clima

La región de la atmósfera que está más próxima a la superficie terrestre y que contiene la mayor parte del aire, es decir, la troposfera, será la que más influencia directa tenga sobre los seres vivos, ya que correspon-

de a nuestro entorno inmediato. Posee unas determinadas características físicas, como son temperatura, presión, humedad, luz solar, dirección y velocidad de los vientos, precipitaciones, etc. Dichas características o condiciones atmosféricas no son las mismas en todos los puntos de la Tierra y, además, para un punto determinado también varían. En su conjunto definen lo que se conoce como tiempo (o más bien tiempo atmosférico) y clima de un determinado lugar. Pero hay que hacer una importante matización entre estos dos conceptos, la cual nos da la clave de su diferencia:

— **Tiempo** es el valor del conjunto de estas características para un lugar determinado pero en un momento también determinado, es decir, a *corto plazo*.

— **Clima** es el tiempo medio de ese lugar a *largo plazo*: refleja sus condiciones atmosféricas incluyendo las variaciones estacionales y las extremas de éstas (como son las sequías, lluvias prolongadas, huracanes, etc.) y dando su media a lo largo de un extenso período de tiempo que ha de ser de 30 años como mínimo.

Existen dos factores que sobre todo determinan el clima: la temperatura (con sus variaciones estacionales) y las precipitaciones (cantidad y distribución de las mismas). Esto, a su vez, es función principalmente de la forma de circular el aire sobre la superficie de la Tierra, y esta circulación es fruto de la confluencia de diversos factores, tales como la variación a largo plazo de la cantidad de energía solar que choca con la Tierra, el desigual calentamiento de su superficie, los cambios estacionales debidos a que el Planeta gira sobre su eje y a que éste está inclinado, etc. En cuanto a los movimientos de masas de aire, pueden ser en dirección horizontal, dando lugar a los **vientos**, o en dirección vertical, dando lugar entonces a las **corrientes de aire**.

En definitiva, debemos tener en cuenta que, como antes se señaló, todos estos factores están sumamente relacionados unos con otros.

9.6. EFECTO INVERNADERO Y AGUJEROS DE LA CAPA DE OZONO

En relación con lo que acabamos de tratar, es interesante destacar la actividad física de algunos componentes de la atmósfera, concretamente del dióxido de carbono y del vapor de agua de la troposfera, por una parte, y del ozono estratosférico, por otra, que dan lugar a dos fenómenos que pueden ocasionar enormes transtornos a la vida en la Tierra y en los que la mano del ser humano está directamente implicada.

9.6.1. Dióxido de carbono y vapor de agua: efecto invernadero

El dióxido de carbono y el vapor de agua, junto con otros gases de la troposfera que sólo se encuentran en ella en trazas (como son metano, óxido nitroso, ozono o hidrocarburos clorofluorados), tienen la facultad de absorber las radiaciones infrarrojas (radiaciones que tienen un gran poder calorífico: ¡recuerde, por ejemplo, los hornos infrarrojos tan utilizados hoy en día!). Cuando los rayos del Sol llegan a la superficie terrestre se produce un aumento de la temperatura de ésta, ya que hay una absorción de energía solar por parte de la Tierra. En respuesta a esta absorción, esa energía vuelve a ser emitida desde allí en forma de radiaciones infrarrojas, con lo cual la Tierra se iría enfriando. Pero, a su vez, una fracción de esta radiación «reemitida» por la Tierra es absorbida por esos gases e irradiada en parte nuevamente a la Tierra. De esta forma, hay una «ida y vuelta» de radiaciones de gran poder calorífico (Fig. 9.2).

Estos gases actúan así como una capa aislante, pues al absorber gran parte de esa radiación evitan que el calor irradiado por la Tierra se pierda hacia el espacio exterior. Se les conoce como **gases de efecto invernadero** y a este fenómeno como **efecto invernadero**. Es, en el fondo, una

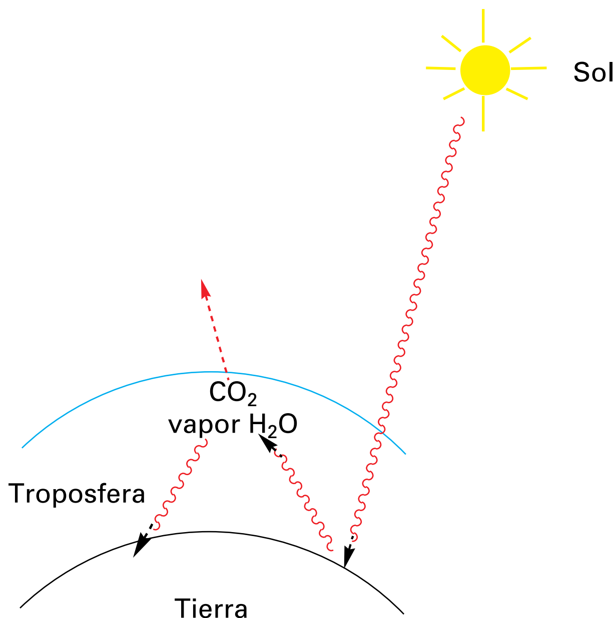


FIGURA 9.2. Efecto invernadero.

forma de atrapar el calor en la troposfera y su valor es trascendental para el Planeta, pues ayuda a mantener la atmósfera templada y con ella también, la Tierra. Sin este efecto sería un planeta frío que no superaría en su superficie los –18 °C en lugar de los 15 °C que como media tiene en la actualidad.

La influencia de todos estos gases sobre el clima es, pues, enorme. Si las proporciones de esos gases troposféricos aumentaran, la temperatura de la Tierra lo haría también. Esto es lo que está ocurriendo en los últimos años, según se ha detectado, desde 1958 y sobre todo a partir de 1980, debido a muy diferentes actividades humanas (quema de combustibles fósiles, deforestación, industrias, etc.), dando lugar al fenómeno llamado **calentamiento global** del Planeta, así como al **cambio climático**. Y, efectivamente, la temperatura media terrestre ha aumentado unos 0,7 °C desde mediados del siglo XIX. De todos esos gases, el de mayor influencia en este fenómeno es el dióxido de carbono, ya que es el más producido por las actividades antropogénicas.

El cambio climático debido al efecto invernadero es un enorme problema, que llevó al reconocimiento social de su gravedad, plasmado por vez primera en el acuerdo firmado dentro del marco de la **Cumbre de la Tierra de Río**, en 1992, donde se fijaron las emisiones de CO_2 para mantenerlas controladas. Como este acuerdo no era vinculante, esas emisiones siguieron aumentando, con lo que posteriormente en el **Protocolo de Kioto**, en1997, se decidió reducirlas mundialmente. Aunque actualmente existe una gran concienciación, es un problema de difícil solución, ya que grandes países como Estados Unidos no se unieron al acuerdo. Sin embargo, sí lo hicieron los países de la Unión Europea y, a nivel particular, muchas compañías internacionales e, incluso, ciudades norteamericanas (como Seattle).

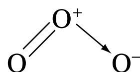
9.6.2. Ozono estratosférico: agujeros de la capa de ozono

En la estratosfera, a una altura de unos 25-30 km existe otro gas que tiene una actividad también sumamente importante, el **ozono** (en realidad se trata de una franja donde es mayor su concentración, que puede llegar a 10 ppm).

En cuanto a la **actividad protectora del ozono**, se debe a su capacidad de absorber las radiaciones ultravioleta de los rayos del Sol. Es decir, el ozono estratosférico actúa como un **filtro de las radiaciones ultravioleta** que, de esta manera, llegan a la Tierra en muy baja proporción. Por eso a esta capa de ozono se la conoce también como **pantalla de ozo-**

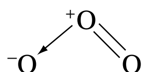
no. Si esas radiaciones llegaran en su totalidad a la superficie terrestre, habría graves consecuencias puesto que son muy perjudiciales para animales y plantas. Por ejemplo, están muy directamente relacionadas con la aparición de cánceres de piel (precisamente, los productos que nos ponemos en la piel para protegernos del sol no son otra cosa que compuestos que absorben los rayos ultravioleta). Por ello, si desapareciese esta capa de ozono de la estratosfera los efectos serían nefastos.

La naturaleza química del ozono (O_3) está muy relacionada con la del oxígeno atmosférico (O_2), ya que es una forma alotrópica de éste. Una de las estructuras propuestas para la molécula de O_3 es un átomo de oxígeno unido a otro oxígeno por un doble enlace y al otro oxígeno por un enlace dativo (ver Tema 1):

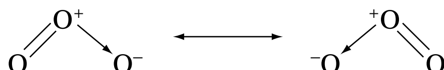


Molécula triatómica, de forma angular

No obstante, también podríamos haber propuesto una estructura análoga a ésta, pero en la que el enlace dativo y el doble enlace se formasen a la inversa. Es decir, cabría esta otra estructura:



En este caso, la estructura real sería la intermedia entre estas dos (formas resonantes, y decimos que la molécula «resuena» entre ambas estructuras (lo cual se representa por esa doble flecha $\longleftrightarrow$, que no debe confundirse con las dos flechas que representan un equilibrio químico):



Por otra parte, el origen del ozono también está muy relacionado con el O_2 atmosférico, pues se produce a partir de éste:

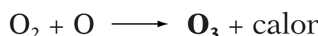


$O_2 + h\nu \longrightarrow O + O$ (reacción fotoquímica)

$O + O_2 + X \longrightarrow O_3 + X + \text{calor}$ (X con energía incrementada)

En la primera reacción la molécula de O_2 se rompe en dos átomos mediante la energía proporcionada por los fotones de las radiaciones ultravioleta ($h\nu$). Estos átomos de oxígeno se recombinan con nuevas molé-

culas de oxígeno y producen ozono (segunda reacción). El proceso global es, pues:



$$O_2 + O \longrightarrow \mathbf{O_3} + \text{calor}$$

En esa segunda reacción, **X** representa una especie química —como N_2 o incluso otra molécula de O_2—, cuyo papel es absorber la energía en exceso que se produce en ella, con lo que se impide que las moléculas del ozono formado se vuelvan a destruir. Esto es debido a que el ozono es una molécula metaestable y para que se disocie es necesario que absorba un fotón de luz ultravioleta de longitud de onda inferior a 320 nm, según:



$$O_3 + \text{fotón UV } (\lambda < 320 \text{ nm}) \longrightarrow O_2 + O$$

Es decir, el ozono de la estratosfera se está formando y destruyendo continuamente durante las horas de luz, a través de todos estos procesos que ocurren simultáneamente (Fig. 9.3).

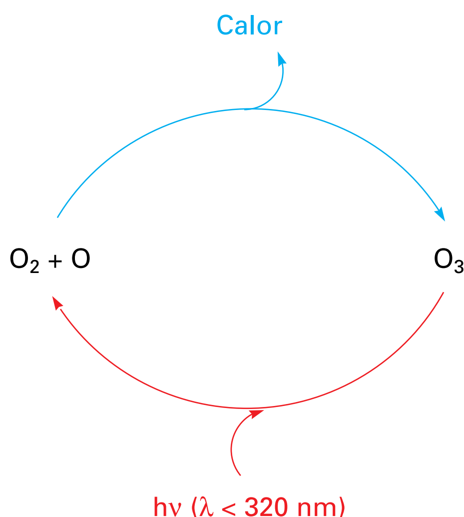
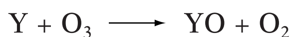


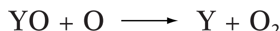
FIGURA 9.3. Formación y destrucción del ozono estratosférico.

No obstante, el proceso de destrucción del ozono sucede muy lentamente por tener una gran energía de activación. Pero este proceso puede acelerarse mediante la presencia de catalizadores (ver Tema 3), ocurriendo a través de una serie de reacciones encadenadas cuya representación global es como sigue. Primeramente, las especies químicas **Y**, catalizadores de este proceso, reaccionan con el ozono:



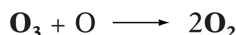
$$Y + O_3 \longrightarrow YO + O_2$$

Después, en las zonas de la estratosfera donde hay una concentración apreciable de oxígeno atómico, tiene lugar su reacción con la especie YO formada anteriormente:



$$YO + O \longrightarrow Y + O_2$$

resultando, en definitiva



$$\mathbf{O_3} + O \longrightarrow 2\mathbf{O_2}$$

Los catalizadores del proceso de destrucción (Y) son principalmente átomos de cloro y de bromo, radicales hidroxilo y óxido nítrico (NO), que químicamente son **radicales libres**, es decir, átomos, moléculas o grupos atómicos con electrones sin aparear (ver Tema 1). Se ha observado así —como aparece muy frecuentemente en los medios de comunicación— que los compuestos clorofluorocarbonos (CFC), tan empleados en nuestra vida cotidiana hasta hace muy poco tiempo como propulsores de aerosoles y como gases refrigerantes en neveras, contribuyen en gran manera a destruir esa capa de ozono (ver Tema 12). Este hecho fue advertido por vez primera por los investigadores **Mario Molina**, **F. Sherwood Rowland** y **Paul Crutzen** ya en 1974, cuyos trabajos sobre formación y descomposición del ozono les valió el Premio Nobel de Química de 1995.

Gracias a estas investigaciones se redujeron a nivel internacional la producción y el consumo de CFC mediante el **Protocolo de Montreal** (1987) y en las **Enmiendas de Londres** (1990), revisadas finalmente en **Viena** (1995) y de nuevo en **Montreal** (1997).

Esa disminución de la capa de ozono estratosférico es lo que se conoce normalmente como «**agujeros de ozono**». Este fenómeno fue descubierto por vez primera en la Antártida, en 1957, y a mediados de 1970 se observó un descenso muy brusco y acentuado. Aunque en principio se achacó como responsable también al NO emitido por los aviones supersónicos, este hecho ha sido descartado posteriormente, al menos como principal causa.

La mayor parte del ozono se localiza, pues, entre las zonas media y baja de la estratosfera. En la parte inferior de la estratosfera la concentración de O_2 es mucho mayor que en la parte superior (ya que la densidad del aire es también mayor, ver apartado 9.3.1.), pero se produce poco ozono debido a que gran parte de las radiaciones UV han sido absorbidas en la alta estratosfera. En ésta última ocurre justamente lo contrario: la intensidad de las radiaciones UV es elevada, pero no así la concentra-

ción de oxígeno molecular, con lo que también se forma poco ozono. Por ello, la misma naturaleza ha encontrado una solución de compromiso y la concentración más grande de ozono se encuentra entre 15 y 30 km. La cantidad de ozono en una zona determinada suele medirse empleando la **unidad Dobson**, **UD** (llamada así en recuerdo del científico especialista en la estratosfera G. M. H. Dobson), equivaliendo ésta a una capa de ozono de una centésima de milímetro de espesor, en condiciones normales de presión y temperatura (1 atm y 0 °C). A pesar de su importante acción protectora, la concentración de ozono en la estratosfera es muy pequeña. Así, suponiendo que se pudieran juntar todas sus moléculas, en condiciones normales y a nivel del mar ocuparían una capa de tan sólo 3 mm de espesor, es decir de 300 UD.

9.7. LA ATMÓSFERA COMO FUENTE DE ELEMENTOS QUÍMICOS

Otra de las funciones básicas de la atmósfera es la de proporcionar una serie de elementos que resultan fundamentales para la existencia de la vida en nuestro planeta y para que muchas de nuestras actividades cotidianas puedan tener lugar. Cuando respiramos, inhalamos aire y consumimos su oxígeno en el proceso de la respiración. Pero también utilizamos el oxígeno del aire cuando circulamos con nuestro coche, pues lo hacemos moverse quemando gasolina o gasoil y en esta combustión se necesita oxígeno. Por otra parte, al tomar una fruta consumimos indirectamente otros componentes del aire, aunque transformados en biomoléculas constituyentes de las plantas, como veremos más adelante. Son muchos más los ejemplos que podrían citarse. Sin embargo, sólo atenderemos a los elementos más importantes para el desarrollo de la vida de los seres humanos, animales y plantas; es decir, la vida de lo que se conoce como **biosfera**, que transcurre en la superficie de la **litosfera**, en la **hidrosfera** y en la parte inferior de la **atmósfera**. Estos cuatro reinos o subesferas forman el medio natural donde se desarrolla nuestra vida, por lo que su conjunto se conoce como **ecosfera** (palabra que proviene del griego *oikos*, casa).

Muchos elementos se intercambian de unas subesferas a otras, siendo estos intercambios muy frecuentemente cíclicos. Con ello, un elemento determinado vuelve al reino de donde originalmente procedía (aunque en realidad es difícil hablar, como en todo ciclo, de cuál es el principio y cuál el final). Se llaman **ciclos naturales** y se estudiarán algunos de ellos, aunque haciendo hincapié en las transformaciones que tienen relación más directa con la atmósfera.

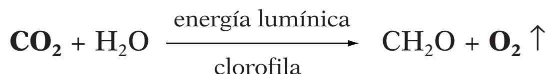
9.7.1. Consumo del dióxido de carbono de la atmósfera

El carbono es el elemento principal de la biosfera, ya que está siempre presente en las moléculas —o, mejor, biomoléculas— de animales y plantas. Estas moléculas, que por otra parte son muy complejas, están constituidas además por hidrógeno, oxígeno y muy frecuentemente por nitrógeno (asimismo puede haber azufre, fósforo y otros elementos).

Un tipo muy frecuente de moléculas de la biosfera es el de los **hidratos de carbono** (hidratos de carbono son, por ejemplo, los azúcares, el almidón, la celulosa, etc.). Se llaman así porque están formados por átomos de carbono, de hidrógeno y de oxígeno, generalmente en la proporción de un átomo de carbono y uno de oxígeno por cada dos de hidrógeno (su fórmula empírica es, pues, CH_2O).

¿Y cómo se forman estas moléculas, los hidratos de carbono, en los seres vivos? Precisamente es a partir del dióxido de carbono de la atmósfera —o del que está disuelto en el agua en el caso de las plantas acuáticas— cómo las plantas verdes (o plantas con clorofila) «fabrican» o sintetizan sus propios hidratos de carbono, pero ha de ser en presencia de **luz**. Las plantas no verdes —como son, por ejemplo, los hongos— y los animales lo que hacen es tomar hidratos de carbono de las plantas verdes, ya que no son capaces de sintetizarlos ellos mismos.

Partiendo de una molécula de dióxido de carbono (CO_2) y otra de agua (H_2O), las plantas verdes sintetizan estas moléculas, mucho más complejas, mediante una reacción que necesita un aporte continuo de energía, energía que en la naturaleza es proporcionada por la luz del Sol. Por ello, este proceso se denomina **fotosíntesis** (del griego *photos*, luz). Es un proceso sumamente complejo, pero de forma global se puede representar así:



$$\mathbf{CO_2} + H_2O \xrightarrow[\text{clorofila}]{\text{energía lumínica}} CH_2O + \mathbf{O_2}\uparrow$$

> La energía lumínica se transforma de esta manera en una energía química, que queda contenida en esas moléculas de las plantas.

Además de hidratos de carbono, en la fotosíntesis se forma también oxígeno —como se puede observar en esta reacción— el cual va casi todo a la atmósfera. En total se producen así más de 10^{14} kg de oxígeno al año (es decir, más de cien mil millones de toneladas). Se piensa que el origen

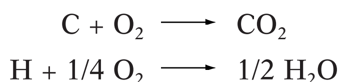
de la gran cantidad de oxígeno en la atmósfera de la Tierra sea precisamente éste: provendría del proceso de fotosíntesis llevado a cabo por grandes cantidades de vegetales durante los larguísimos periodos de formación de nuestro Planeta.

9.7.2. Consumo del oxígeno de la atmósfera

Cuando quemamos carbón, gasolina o el gas de nuestros hogares, por ejemplo, observamos que ocurre «algo», mediante lo cual aparece una luminosidad, se producen unos humos y se desprende gran cantidad de calor, que podemos utilizar en muy diversas aplicaciones. Ese «algo» que ha ocurrido es lo que llamamos **combustión**. Y, en realidad, una combustión no es más que una reacción química en la que ciertos elementos de una sustancia se combinan con el oxígeno, en un proceso rápido, acompañado de un gran aumento de temperatura y casi siempre de emisión de luz.

Los depósitos de carbón, petróleo y gas natural existentes en la litosfera provienen de organismos vivos que quedaron atrapados en el interior de la corteza terrestre y que sufrieron una serie de transformaciones a lo largo de millones de años, debido a las altas presiones y temperaturas que tuvieron que soportar. El ser humano pronto conoció que mediante su combustión podía obtener gran cantidad de energía. Por ello se les llamó **combustibles fósiles**.

Estos combustibles fósiles, a causa de su origen orgánico, están constituidos principalmente por carbono y por hidrógeno. Pues bien, cuando se queman se produce sobre todo dióxido de carbono —por la combinación del carbono presente en sus moléculas con el oxígeno del aire— y agua —por la combinación, a su vez, de los átomos de hidrógeno con el oxígeno—, según:



$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$
$$H + 1/4\ O_2 \longrightarrow 1/2\ H_2O$$

Por tanto, cuando quemamos esos combustibles estamos utilizando y consumiendo gratuitamente oxígeno del aire y, a cambio, se producen —además de energía— unos gases que como tales van a la atmósfera, y unos residuos.

En la naturaleza tiene lugar también otro proceso de combinación con el oxígeno mucho más importante que los provocados por el ser humano. Se trata de la **oxidación biológica** —ya que estos tipos de procesos

con carácter general se designan con el término de **oxidación—** en la que las moléculas de los alimentos de los organismos de animales y plantas se combinan con el oxígeno molecular (el del aire y también el disuelto en el agua, según el caso). Así se libera la energía química contenida en esas moléculas (ver energía de enlace, Tema 3) y esa energía liberada será utilizada por los bioorganismos para realizar sus procesos vitales. Por ejemplo, la reacción correspondiente a la oxidación biológica de un hidrato de carbono $(CH_2O)_n$ sería:



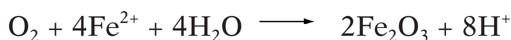
$$(CH_2O)_n + nO_2 \longrightarrow n\mathbf{CO_2} + nH_2O + \text{energía}$$

Observe cómo en esta oxidación la molécula del hidrato de carbono se ha transformado en dióxido de carbono y en agua (esto es lo que ocurre cuando ingerimos, por ejemplo, un terrón de azúcar). El CO_2 formado irá a la atmósfera (o quedará disuelto en el agua en el caso de organismos acuáticos). Esta reacción puede considerarse por ello como la «inversa» de la fotosíntesis, aunque vista de forma global, no ya así en sus etapas o pasos. La cantidad de oxígeno que se utiliza en la oxidación biológica y el consumido en las actividades del ser humano ya señaladas, es parecida a la producida por las plantas verdes en la fotosíntesis, por lo que así no hay prácticamente un cambio sustancial en el contenido de oxígeno en la atmósfera.

En la fotosíntesis, con dióxido de carbono se forman los hidratos de carbono y se desprende oxígeno. A su vez, los hidratos de carbono se oxidan, consumiendo oxígeno y dando lugar a dióxido de carbono.

Se ve de esta manera cómo hay unos **ciclos** en cuanto a la formación y consumo de **oxígeno** y de **carbono** en la Naturaleza, en los que intervienen, además de la atmósfera, la litosfera y la hidrosfera. Por otra parte, ambos ciclos están relacionados entre sí por medio de la biosfera (Fig. 9.4).

En los inicios de la vida en la Tierra, probablemente el oxígeno producido en la fotosíntesis resultaba tóxico para las formas de vida primitiva. Y como no podía ser utilizado por éstas, se formaron grandes depósitos de óxidos de hierro por reacción del O_2 con los iones hierro (II) disuelto en las aguas:



$$O_2 + 4Fe^{2+} + 4H_2O \longrightarrow 2Fe_2O_3 + 8H^+$$

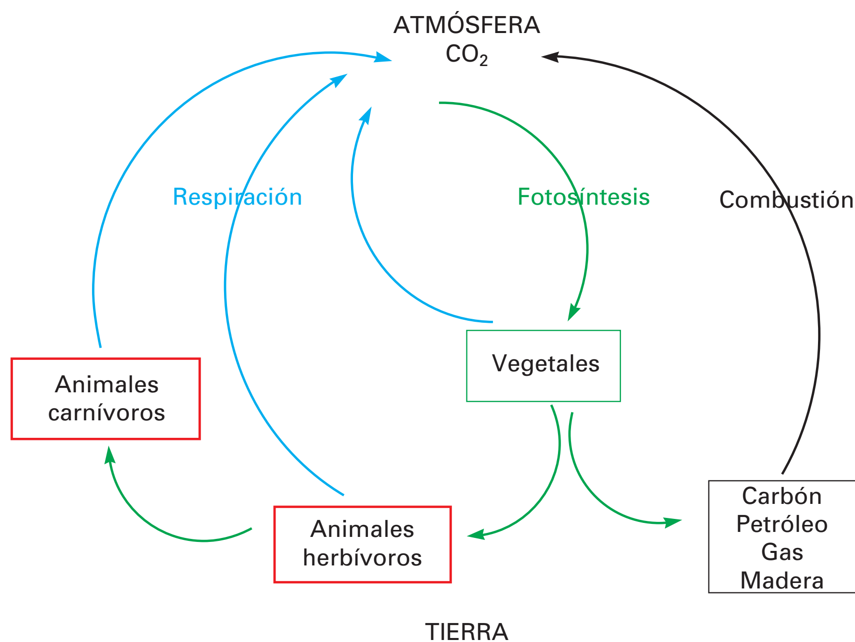


FIGURA 9.4. Ciclo del carbono.

Con el tiempo los sistemas enzimáticos fueron evolucionando hasta que finalmente los organismos fueron capaces de obtener la energía que necesitan mediante el proceso de respiración.

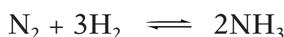
Por otra parte, el oxígeno acumulado en la atmósfera tiene otro importantísimo papel, que ya se ha tratado (apartado 9.6.2): el de dar lugar a la formación del ozono estratosférico. La capa protectora de ozono, al impedir que los tejidos de los organismo vivos se destruyan por acción de las radiaciones ultravioleta de alta energía, hizo posible que determinadas formas de vida pudieran pasar del seno del agua a la tierra.

9.7.3. Consumo del nitrógeno de la atmósfera

El nitrógeno es también un elemento muy importante en la biosfera, donde se encuentra enlazado a los átomos de otros elementos, principalmente formando parte de las proteínas de animales y vegetales. El nitrógeno es pues otro elemento esencial para el desarrollo de los seres vivos. Las plantas incorporan el nitrógeno a su organismo sintetizando sus propias proteínas (proteínas vegetales).

No obstante, las plantas no pueden asimilar el nitrógeno atmosférico (N_2) directamente, sino que han de hacerlo bajo lo que se conoce como formas iónicas del nitrógeno, concretamente como **ion nitrato**. Por ello, será necesaria la conversión del nitrógeno atmosférico en formas iónicas que puedan ya ser asimiladas por las plantas. Esta conversión se denomina **fijación biológica del nitrógeno** y tiene lugar de forma natural únicamente mediante la acción de ciertas algas y bacterias. Tales son las bacterias que están asociadas a las raíces de las plantas leguminosas (judía, guisante, alfalfa, etc.), que son capaces de convertir el N_2 en nitratos. Todo ello se verá con más detalle en el Tema 11.

Los procesos comentados hasta ahora son todos naturales. Sin embargo, debido al constante crecimiento de la población se hizo necesario producir más alimentos. Los abonos naturales resultaron insuficientes, por lo que se añadió más nitrógeno a los cultivos, pero obtenido por procesos químicos. Lo que se hizo fue convertir el nitrógeno atmosférico en amoníaco, con el que ya se obtienen fácilmente nitratos y sales amónicas (**fertilizantes**) para ser agregados a los campos. Ésta es la **fijación química del nitrógeno.** El método de síntesis consiste en la siguiente reacción:



$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

Esta síntesis (caso prototípico de equilibrio químico, ver Tema 3) se denomina **proceso de Haber**, ya que fue ideada por este científico alemán (Fritz Haber, Premio Nobel de Química en 1918).

Y curiosamente, en un principio el amoníaco así obtenido fue destinado a la producción de explosivos durante la Primera Guerra Mundial.

9.8. CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

A lo largo de muchísimo tiempo la composición de la atmósfera terrestre ha permanecido prácticamente inalterada, sin ser afectada de forma sensible por ningún fenómeno natural ni por la actividad humana. Sin embargo, desde hace poco menos de dos siglos, a partir de la revolución industrial sobre todo, su composición ha sufrido diversas alteraciones, algunas de ellas de considerable magnitud y casi todas de tal importancia que no pueden ser pasadas por alto. Y todo ello como consecuencia

de la actividad humana; es decir, se trata de fuentes antropogénicas. Se han producido así, entre otros, los fenómenos de la contaminación de la atmósfera, que alteran su composición al introducir determinadas sustancias que modifican las cantidades de las ya existentes o las transforman produciendo otras nuevas.

Pero hay que hacer aquí una importante matización: el término de contaminación atmosférica hace referencia a cuando los efectos de los agentes contaminantes tienen carácter **local** o regional; es decir, tan sólo sobre una región más o menos extensa de la Tierra. Pero aquellos casos, como son el efecto invernadero o el agujero de la capa de ozono, que consisten en fenómenos no locales sino **globales** por afectar a todo el Planeta, ya no se incluyen dentro de la contaminación atmosférica.

Volviendo a lo que entendemos por contaminación, sus primeras manifestaciones tuvieron lugar en grandes ciudades con motivo de la combustión del carbón. Y se conocieron desde hace mucho tiempo. Así, la contaminación del aire fue detectada en Londres ya en el año 1272, según se muestra en un informe oficial que representa así el primero sobre este problema. Hasta tal punto fue preocupante que el rey Eduardo I prohibió el empleo de carbones que produjeran gran cantidad de humos. Repetidamente en esa ciudad ha vuelto a haber multitud de casos de alta contaminación, produciendo unas nieblas tan espesas que popularmente eran conocidas como «puré de guisantes». Algunas tuvieron consecuencias muy graves, siendo uno de los casos peores la del año 1952, cuando durante cinco días una niebla muy espesa, constituida por densos humos, cubrió todo Londres. Se registraron miles de muertos, por lo que se dijo que era el año de la «niebla mortal». A este tipo de niebla producida por la contaminación se la denominó **smog**, de las palabras inglesas **smo***ke* —humo— y *f***og** —niebla—, término admitido mundialmente. Como en 1962 se repitió este fenómeno, las autoridades tomaron serias medidas, prohibiéndose desde entonces en Londres la calefacción por combustión de carbón a fin de disminuir la contaminación. Y tales medidas dieron su fruto, ya que actualmente es una de las ciudades menos contaminadas. Después se volverá sobre este punto para discutir cuál fue el agente contaminante causante de tan terribles efectos.

Otros ejemplos de ciudades con gran contaminación son Kioto y muchas ciudades de Estados Unidos, donde se han producido incluso numerosas víctimas, o la extensísima ciudad de México.

9.8.1. Causas de la contaminación atmosférica

A veces los agentes contaminantes producidos son arrastrados por la lluvia o los vientos y se dispersan más o menos fácilmente. Pero puede ocurrir que se concentren en determinadas zonas de la atmósfera antes de poder ser eliminados. Entonces se producen fenómenos de contaminación porque aparecen en el aire ciertas sustancias en una proporción superior a la normal. Un factor muy importante que contribuye a la concentración de contaminantes en la atmósfera es el de las **bolsas de aire**. Como ya se ha tratado en el apartado 9.5.2, los vientos están constituidos por masas de aire en movimiento y están regidos por las condiciones climáticas y, además, por la topografía de la región. Así, si una zona terrestre está rodeada de montañas, en determinadas condiciones meteorológicas puede ocurrir que masas de aire queden atrapadas dentro de dicha zona. Entonces, en esas masas de aire «inmóvil», o bolsa de aire, se pueden concentrar los agentes contaminantes, si es que en esa región se producen éstos.

El caso más peligroso de las bolsas de aire tiene lugar cuando una bolsa queda atrapada entre dos capas de aire más fresco. El resultado es, pues, una bolsa de aire tibio entre dos zonas de aire más frío, fenómeno que se conoce como **inversión de la temperatura** (ver apartado 9.3). Y se denomina inversión porque contradice la regla general de que, a medida que ascendemos en la troposfera, la temperatura de las capas de aire va disminuyendo.

Estas inversiones suelen ocurrir en días despejados, sin nubes y con Sol. Si se acumulan agentes contaminantes en la bolsa de aire, la luz del Sol puede provocar en ellos determinadas reacciones químicas. Se trata, en realidad, de reacciones fotoquímicas, puesto que están provocadas por acción de la luz. Esto da lugar a la producción de nuevos contaminantes que en su conjunto forman el **smog fotoquímico**, característico de zonas tibias y soleadas, como son las de la costa del Pacífico (por lo que también se le llama **smog de Los Ángeles**).

Nótese la diferencia entre este tipo de smog, el fotoquímico, con el que se mencionó al principio, el **smog tipo Londres**. En éste último los agentes contaminantes se acumulan también en una masa de aire estancado pero que es húmedo y fresco, por lo que suele ocurrir en días de invierno. A los agentes contaminantes que producen este tipo smog se les conoce como agentes contaminantes primarios, mientras que los que dan lugar al smog fotoquímico son contaminantes secundarios.

9.8.2. Agentes contaminantes primarios

Como consecuencia de la actividad industrial y de la utilización masiva del automóvil, principalmente, se forman muchos productos en general gaseosos, que no tienen utilidad alguna. Estos gases van directamente a la atmósfera y si se acumulan en una zona determinada es cuando darán lugar a los problemas de contaminación del aire, según acabamos de tratar. Hay **cinco** contaminantes principales de la atmósfera:

— monóxido de carbono,

— óxidos de azufre,

— óxidos de nitrógeno,

— compuestos orgánicos,

— partículas.

Los cuatro primeros son gaseosos y el último tipo —partículas— está constituido por partículas de sólidos y de líquidos dispersas en el aire.

Pero ante todo, cabe plantearnos esta pregunta: **¿Por qué se forman los contaminantes?**

La gran mayoría de los contaminantes primarios se forma en procesos de combustión. Por ejemplo, en los automóviles se quema normalmente gasolina —o gasoil— y con ello se producen muchos gases cuyo poder expansivo se aprovecha, constituyendo este proceso el principio del motor de explosión. O en las plantas de energía eléctrica se quema gran cantidad de carbón para calentar agua y que se convierta así en vapor; este vapor mueve unas turbinas, cuyo movimiento, a su vez, genera energía eléctrica.

Pues bien, los productos gaseosos que se originan tanto en la combustión del carbón como en la de los derivados del petróleo o en la combustión del gas natural, son agentes contaminantes primarios. Es fácil deducir de esto que las fuentes más importantes de contaminación atmosférica serán los vehículos de transporte y las plantas de energía eléctrica, además de muchos procesos industriales (como la obtención de acero, refinado de petróleo, etc.) y la eliminación de basuras por incineración de los residuos sólidos. También habría que considerar la contaminación por productos radiactivos, aunque este caso no será tratado aquí.

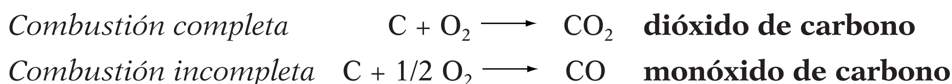
Los agentes contaminantes no sólo son producidos por la mano del ser humano, sino que también se originan en fenómenos naturales, biológicos y geológicos (sobre todo en las erupciones volcánicas). Sin embar-

go, estos contaminantes «naturales» no representan una seria amenaza por diseminarse en áreas geológicas muy extensas. En cuanto al peligro que representan estos contaminantes, en primer lugar hay que considerar que son muy perjudiciales para la salud del ser humano, pues le ocasionan transtornos físicos y también psíquicos, pudiendo llegar a causarle la muerte. Pero, además, dañan la agricultura e, incluso, los materiales de construcción de edificios, puentes, etc.

Seguidamente se expondrán, para cada uno de estos contaminantes, su formación y sus efectos nocivos más importantes.

Monóxido de carbono

Se origina cuando se queman los combustibles fósiles —así como otros productos que contienen carbono— como resultado de la combustión incompleta del carbono presente en ellos. Un átomo de carbono se puede combinar con dos átomos de oxígeno o bien con uno sólo:



Combustión completa $C + O_2 \longrightarrow CO_2$ **dióxido de carbono**

Combustión incompleta $C + 1/2\ O_2 \longrightarrow CO$ **monóxido de carbono**

La formación de monóxido de carbono es muy corriente en los automóviles, por lo cual presenta altos niveles en las zonas urbanas (también se produce por el mal funcionamiento de ciertos aparatos domésticos, como calentadores, hornos o estufas). Aunque se encuentra presente en la atmósfera de forma natural (en muy baja proporción), es muy peligroso para el ser humano, constituyendo un verdadero veneno, pues se combina con la hemoglobina. Ésta, que se encuentra en la sangre, es la encargada de llevar el oxígeno que inhalamos al respirar a todas las células del organismo para que tenga lugar la oxidación biológica. Para ello la hemoglobina se combina con el oxígeno en los pulmones (lo representaremos como $Hb\text{-}O_2$) mediante un enlace dativo (ver Tema 1) y lo transporta de esta manera a través del torrente sanguíneo. Si el monóxido de carbono penetra en los pulmones, se combina rápidamente con la hemoglobina (Hb-CO) ya que el hierro de ésta tiene unas 320 veces más afinidad por el CO que por el O_2 (Fig. 9.5)

En consecuencia, la hemoglobina ya no podrá combinarse con el oxígeno —pues está bloqueada por el CO— y ese elemento no podrá ser transportado hasta las células, con lo que se producen diversos transtornos (dolores de cabeza, fatiga, lentitud de reflejos, problemas respiratorios...) y, a altas concentraciones, hasta la muerte. Por esto los agentes de tráfi-

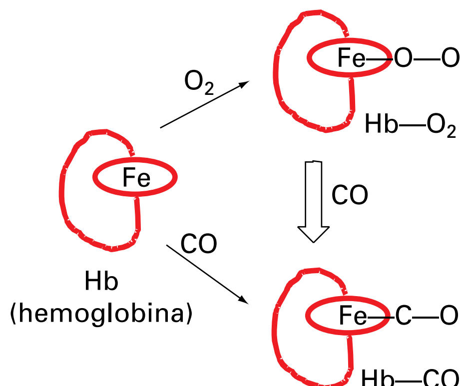


FIGURA 9.5. Combinación de la hemoglobina con el oxígeno y con el monóxido de carbono.

co de Tokio, cuando la contaminación es alta deben respirar a través de mascarillas para eliminar el CO acumulado en el aire. Estos peligros son aun mayores para personas con enfermedades cardíacas y también para los fumadores, puesto que el humo de los cigarrillos contiene también monóxido de carbono, o en espacios cerrados (como túneles y garajes) donde haya acumulación de tráfico.

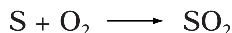
Como la mayor proporción de monóxido de carbono proviene del automóvil, una de las formas de disminuir dicha proporción sería consiguiendo la combustión completa de la gasolina de los vehículos de transporte. Esto se ha logrado mediante el **convertidor catalítico**. Éste es un dispositivo situado en el sistema de escape de los automóviles y que contiene una mezcla de dos metales (uno de ellos platino). Los gases de escape, en lugar de salir a la atmósfera, se mezclan dentro de este dispositivo con más aire y sufren una combustión total hasta dióxido de carbono. La presencia de esos metales lo que hace es favorecer el proceso de combustión (es decir, lo catalizan). Esta es una de las razones por las que se debe utilizar gasolina que no contenga plomo, ya que éste deja inservibles los metales del convertidor para su acción.

En Estados Unidos el máximo de emisiones de CO fue alcanzado en 1970. Pero rápidamente se buscaron soluciones drásticas en un doble sentido. Por una parte, se implantaron medidas de control de esas emisiones. Por otra, se intentaron mejoras en la eficacia energética. Por ello en Estados Unidos, a partir de 1975, los coches se fabrican con el convertidor catalítico, lo cual se ha extendido también a los países de la UE.

Con la combustión completa del carbono se produce, pues, dióxido de carbono. No obstante, la presencia excesiva de este gas en la atmósfera resultará muy dañina a largo plazo. Si aumentamos mucho la cantidad de CO_2 en la atmósfera podría ocurrir que la temperatura de nuestro Planeta fuese tan elevada que el hielo de las zonas polares llegara a fundirse, transformando las condiciones físicas de la Tierra (apartado 9.6.1).

Dióxido de azufre

Los combustibles fósiles contienen siempre una cierta proporción, nada despreciable, de compuestos de azufre. Por eso al quemarlos se forma, además de los otros productos de combustión, dióxido de azufre:



$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$

También se forma SO_2 en ciertos procesos industriales, entre los que hay que destacar la fundición de metales (sobre todo la del hierro y la del cobre), las erupciones volcánicas e, indirectamente, procesos biológicos de putrefacción.

En el petróleo refinado no hay ya mucho azufre, si bien en el carbón se encuentra en concentraciones bastante elevadas, por lo que será el principal responsable de estas emisiones. Las tendencias en las emisiones de dióxido de azufre en los últimos cincuenta años han sido las siguientes: a) sufrieron un rápido incremento en la década de 1940; b) después hubo un sensible descenso que duró hasta mediados de los cincuenta; c) desde esas fechas volvieron a aumentar hasta 1973, y d) disminuyeron, aunque con altibajos, a partir de ese año. Estas fluctuaciones indican la existencia de fuentes diferentes en la producción del SO_2. Así, el empleo del carbón, por una parte, en la industria, en el uso doméstico y en el transporte (concretamente el ferroviario) y, por otra, en las centrales térmicas para generar electricidad. El transporte ferroviario ya no es mediante carbón y aunque siga manteniéndose el uso de éste en los otros sectores, en las centrales eléctricas se van empleando también otros combustibles (como gas y petróleo) y se han tomado serias medidas de control que regulan esas emisiones.

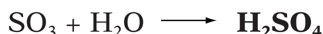
El dióxido de azufre es un gas y, por tanto, va a la atmósfera, al aire que respiramos, resultando muy nocivo para las plantas y sobre todo para los seres humanos, en los que provoca o agudiza enfermedades cardiorrespiratorias, ya que es un fuerte irritante pulmonar. Precisamente, en las «nieblas mortales» de Londres fue el principal responsable de las muertes ocurridas.

Sin embargo, sus efectos más peligrosos son debidos más que al SO_2 directamente, a su producto de oxidación, el SO_3. Una vez en la atmósfera, reacciona en parte con el oxígeno del aire y se forma así trióxido de azufre, que también es un gas:



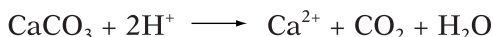
$$SO_2 + 1/2O_2 \longrightarrow SO_3$$

Éste, a su vez, es muy perjudicial, más que nada porque reacciona con el vapor de agua de la atmósfera y da lugar a aerosoles de ácido sulfúrico:



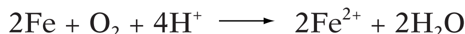
$$SO_3 + H_2O \longrightarrow \mathbf{H_2SO_4}$$

La lluvia arrastraría entonces a la tierra el ácido sulfúrico. Los aerosoles de este ácido resultan así los principales componentes de la llamada «**lluvia ácida**», sumamente perjudicial para las plantas (grandes extensiones de bosques del centro y norte de Europa están muriendo por esta causa) y para la piedra y el mármol de los edificios públicos y monumentos históricos. Esto último es debido a que reacciona rápidamente con los carbonatos, en este caso carbonato de calcio:



$$CaCO_3 + 2H^+ \longrightarrow Ca^{2+} + CO_2 + H_2O$$

Y también acelera la corrosión del hierro:



$$2Fe + O_2 + 4H^+ \longrightarrow 2Fe^{2+} + 2H_2O$$

(todo el fenómeno de la lluvia ácida se ha tratado más ampliamente en el Tema 4).

Pero, sobre todo, los aerosoles de sulfúrico son nocivos para los seres humanos, ya que el ácido sulfúrico al irritar toda la región pulmonar hace que los pulmones se hinchen y que las vías respiratorias se bloqueen.

Óxidos de nitrógeno

Durante la combustión de los combustibles fósiles también se generan diversos óxidos de nitrógeno (NO_x). Ello es debido a que por las altas temperaturas que se producen tiene lugar una reacción entre el nitrógeno y el oxígeno del aire, en la que se originan aquéllos. Estos óxidos de nitrógeno dañan la vegetación y algunos de ellos son verdaderamente tóxicos para el ser humano, afectando en gran manera sus pulmones.

Los óxidos de nitrógeno pueden convertirse en ácido nítrico (como se vio en el Tema 4), que junto con el ácido sulfúrico provoca la generación de la lluvia ácida. Sin embargo, el mayor peligro de los óxidos de nitrógeno, así como el de muchos compuestos orgánicos volátiles (COVs) que también van a la atmósfera, es su intervención en la formación del **smog fotoquímico** (como se verá en el apartado 9.9).

Compuestos orgánicos

Esos compuestos orgánicos volátiles (COVs) a los que acabamos de referirnos provienen sobre todo de la industria de procesado del petróleo, de la utilización de disolventes y del tráfico de vehículos (ver Tema 12).

Además de éstos, hay otros compuestos orgánicos que deben ser considerados asimismo como contaminantes. Entre todos ellos hay que destacar: dos aldehídos (formaldehído y acetaldehído), por una parte, y el benceno y algunos hidrocarburos policíclicos, por otra.

Formaldehído y acetaldehído: El formaldehído (CH_2O) es un fuerte contaminante, que produce irritación ocular y pulmonar incluso a muy bajas concentraciones, y también náuseas, dolores de cabeza y problemas respiratorios. Pero además está considerado como cancerígeno, siendo responsable de muchos cánceres de nariz y garganta. Es, pues, muy peligroso. Se produce en la oxidación parcial de metanol y, además, es un contaminante de aires de interior, producido por las resinas de formaldehído empleadas en la fabricación de materiales de viviendas (paneles, contrachapado de madera, aislamientos, etc.).

En cuanto al acetaldehído tiene unos efectos tóxicos similares y se produce sobre todo en la combustión de etanol.

Benceno e hidrocarburos aromáticos: El benceno es una sustancia altamente peligrosa, ya que está plenamente comprobada su condición de fuerte agente cancerígeno, responsable de la aparición de leucemias. Sin embargo, su utilización industrial es muy elevada (en las industria petroquímica y en la química, en manufacturas, etc.), por lo que su producción como derivado del crudo de petróleo también lo es. No obstante, tiende a ser sustituido por el tolueno en muchas de sus aplicaciones, debido a su gran toxicidad.

Los hidrocarburos policíclicos aromáticos son también cancerígenos (ver Tema 12), siendo este efecto potenciado por una enzima presente en el hígado. Esta enzima origina con el hidrocarburo un derivado que reacciona con el ADN, provocando con ello alteraciones en los genes. Se les

considera así responsables de muchos cánceres de pulmón y riñón en cierto tipo de trabajadores, como son los de hornos de coque o los deshollinadores. Estos hidrocarburos se forman como subproductos en la combustión del carbón, aunque también aparecen entre los gases de escape de los automóviles con motores diesel, incrementando las partículas de hollín, y entre el humo de incendios forestales.

Partículas

En los días de gran contaminación es fácil apreciar el aspecto gris y brumoso del aire. Ello se debe a que además de los contaminantes gaseosos ya tratados, hay pequeñas partículas de líquidos e, incluso, de sólidos que se dispersan en la atmósfera. Se producen principalmente al quemarse los combustibles fósiles en actividades industriales —sobre todo por la combustión del carbón en plantas de energía eléctrica—, en incendios forestales, en erupciones volcánicas, en explosiones de reactores nucleares (en este caso las partículas son también radioactivas), etc. Su naturaleza es pues muy variada, aunque todas ellas constituyen un grave peligro para el ser humano y figuran entre los contaminantes de mayor importancia en cuanto a la proporción en peso con que se forman.

Esos efectos tan sumamente nocivos para la salud son debidos a que estas partículas se depositan en los pulmones durante el proceso respiratorio, ocasionando enfermedades pulmonares, y su peligrosidad es mayor cuanto menor es su tamaño (ya que las partículas más grandes quedan retenidas en la nariz y garganta). Originan también diversas enfermedades laborales, como son el edema pulmonar de los mineros de carbón o la fibrosis pulmonar en los que trabajan con asbesto; e, incluso, en los barrenderos urbanos pueden provocar diversas afecciones pulmonares. Entre las partículas más peligrosas están las fibras de asbesto, que pueden producir cánceres en la pleura. Por eso, aunque se ha utilizado mucho este tipo de fibras en aislamientos y en materiales contra incendios, actualmente están totalmente prohibidas.

Las partículas de hollín son también muy peligrosas, pues además pueden adsorber sobre su superficie muchas sustancias tóxicas.

9.9. SMOG FOTOQUÍMICO

Los contaminantes primarios pueden experimentar una serie de reacciones —con la luz solar, según se acaba de mencionar— dando así lugar a otras sustancias, que se denominan **contaminantes secundarios**. Estos

contaminantes producen una neblina amarillenta que aparece con frecuencia en muchas de las grandes ciudades del mundo, cuyo prototipo es la ciudad norteamericana de Los Ángeles. Estas neblinas en realidad están constituidas por ozono y otros oxidantes. Pero es el primero, es decir, el ozono troposférico, el más importante por ser el responsable de los efectos más dañinos de este tipo de smog.

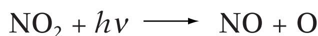
Los contaminantes secundarios se producen por reacción de los óxidos de nitrógeno con los hidrocarburos volátiles, reacción favorecida en zonas expuestas a la luz solar y en condiciones de inversión térmica. Como, según vimos anteriormente, la aparición tanto de los NO_x como de los COVs está favorecida por el tráfico denso, es fácil deducir que el smog fotoquímico se produzca en grandes metrópolis.

9.9.1. Ozono troposférico

Es interesante observar que determinadas emisiones antropogénicas por una parte destruyen el ozono estratosférico (agujeros en la capa de ozono) pero, por otra, favorecen la formación de ozono en la troposfera (smog fotoquímico). La presencia de éste último ozono, a diferencia del primero, es muy perjudicial, ya que causa en el ser humano irritación en los ojos y problemas respiratorios, destruye la vegetación y estropea ciertos materiales como el caucho, incluso a concentraciones muy bajas (100 ppb). Y estos efectos tan perjudiciales son debidos a su fuerte carácter oxidante.

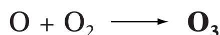
Hay que hablar pues, de un ozono «bueno» y de otro «malo».

La formación del ozono troposférico tiene lugar por una reacción similar a la responsable de que haya ozono en la estratosfera (ver apartado 9.6.2). En este caso la energía que se necesita para que se produzca esa reacción, energía que proviene de radiaciones ultravioleta (UV), es proporcionada a través del NO_2, ya que esta molécula es capaz de absorber radiaciones de este tipo. Además absorben a frecuencias correspondientes al color azul, por lo que muestran el color complementario, es decir, el amarillento propio de estas neblinas. Al absorber esa energía se disocia en NO y O, según:



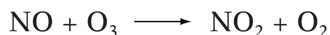
$$NO_2 + h\nu \longrightarrow NO + O$$

Estos átomos de O que se han producido así son muy inestables y reaccionan rápidamente con moléculas de O_2, originando ozono:



$$O + O_2 \longrightarrow \mathbf{O_3}$$

No obstante, ese NO producido puede reaccionar con el O_3 formado, destruyéndolo (que es lo que ocurre con la destrucción del ozono estratosférico, ya estudiada), dando de nuevo NO_2:



$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$$

Por eso, la formación de este tipo de smog requiere la presencia de los compuestos orgánicos volátiles (que esencialmente son hidrocarburos), ya que dan lugar fácilmente a la formación de radicales libres. Estos radicales reaccionan, a su vez, con el NO, con lo cual impiden que éste reaccione con el O_3 formado y lo destruya. De esta manera, mediante la combinación de óxidos de nitrógeno y de esos compuestos orgánicos volátiles se va acumulando el ozono en la zona más próxima a la tierra, es decir, en la troposfera.

La química de la atmósfera es, pues, una ciencia muy compleja, nueva y en pleno proceso de construcción.

Ejercicios de autocomprobación

1. De las siguientes alternativas, señalar aquélla/as que se considere/n como válida/s: Del ozono troposférico se afirma que:

a) Su disminución da lugar a los agujeros de la capa de ozono.

b) Puede producir daños respiratorios en el ser humano, así como daños en la vegetación.

c) Protege la superficie terrestre de las radiaciones ultravioleta.

d) Su formación se favorece por la presencia de radicales libres.

e) Su disminución favorece la aparición de cánceres de piel.

2. Exponer dos razones por las que el dióxido de carbono de la atmósfera es sumamente importante para mantener la vida en nuestro Planeta. Justificar brevemente la respuesta.

3. Exponer dos razones a las que se deba que el oxígeno sea sumamente importante para mantener la vida en nuestro planeta. Justificar brevemente la respuesta.

4. Sobre el ozono estratosférico se pide:

a) Representar las reacciones que provocan la destrucción del ozono estratosférico.

b) Señalar los agentes que favorecen esa destrucción, indicando la razón.

5. Explicar brevemente las diferencias fundamentales entre el smog tipo Londres y el smog fotoquímico.

Soluciones a los ejercicios de autocomprobación

1. Repuestas *correctas*: b) y d). Respuestas *incorrectas*: a), c) y e), ya que éstas hacen referencia al ozono estratosférico, y no al troposférico.

2. — Las plantas con clorofila sintetizan sus hidratos de carbono mediante el proceso de la fotosíntesis, utilizando para ello el dióxido de carbono suministrado por la atmósfera.

— El dióxido de carbono absorbe gran parte de las radiaciones infrarrojas emitidas por la superficie terrestre (que a su vez había recibido del Sol). Con esto impide que la Tierra se enfríe.

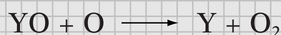
3. — Por una parte mediante el oxígeno atmosférico tiene lugar la oxidación biológica, proceso en el que se produce una serie de reacciones en las que las moléculas de los alimentos de los organismos vivos se combinan con el oxígeno molecular; se libera así la energía química contenida en esas moléculas, la cual puede ser utilizada por los bioorganismos en sus procesos vitales.

— Por otra, el oxígeno acumulado en la atmósfera da lugar a la formación del ozono estratosférico mediante la absorción de la energía proporcionada por fotones de las radiaciones ultravioleta.

4. *a)* Reacciones de destrucción del ozono estratosférico:



$$Y + O_3 \longrightarrow YO + O_2$$



$$YO + O \longrightarrow Y + O_2$$

Quedando como resultado: $O_3 + O \longrightarrow 2O_2$

La letra «Y» representa un catalizador de este proceso, que químicamente es un radical libre (como son radicales hidroxilo, átomos de cloro o bromo, óxido nítrico, etc.).

b) Como se ha dicho, ese proceso está favorecido por radicales libres, cuyo papel es el de catalizar la reacción de destrucción del ozono ya que sin esos catalizadores transcurriría muy lentamente.

5. — El smog tipo Londres tiene lugar en grandes ciudades principalmente, en días de invierno en los que los agentes contaminantes se acumulan en masas de aire estancado, húmedo y frío. Los principales agentes contaminantes (contaminantes primarios) son: monóxido de carbono, óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno, compuestos orgánicos y partículas.

— El smog fotoquímico tiene lugar también en grandes ciudades, pero en regiones soleadas y tibias, sin nubes y con sol. Entonces los contaminantes primarios se acumulan en bolsas de aire tibio favorecidas por el fenómeno de inversión de la temperatura, y la luz provoca en ellos una serie de reacciones fotoquímicas en las que se producen otros nuevos contaminantes —contaminantes secundarios— de los que es el ozono troposférico el más importante.

Tema 10
EL AGUA EN EL MEDIO AMBIENTE

M.ª del Pilar Cabildo Miranda



Antártida: Bloques de hielo que se van fundiendo con el cambio climático

SUMARIO

OBJETIVOS

1. Considerar la importancia del agua como elemento fundamental para la vida.
2. Deducir las propiedades del agua a partir de su estructura.
3. Relacionar las propiedades del agua en interacción con otros compuestos.
4. Valorar los efectos negativos de las actividades antropogénicas.
5. Conocer los cambios de diferentes parámetros que se producen por la presencia de diversos compuestos en el agua.
6. Distinguir diferentes tratamientos de purificación de aguas.

10.1. EL AGUA EN EL MEDIO AMBIENTE

El **agua,** con una fórmula química indudablemente simple, H_2O, es una sustancia de vital importancia en todas las regiones del medio ambiente, y es el único compuesto que existe a temperaturas ordinarias en los tres estados de la materia, o sea, sólido, líquido y gas.

- Como **sólido** o **hielo** se encuentra en los glaciares y los casquetes polares, así como en las superficies de agua en invierno; también en forma de nieve, granizo y escarcha, y en las nubes formadas por cristales de hielo.
- Existe en **estado líquido** en los océanos, mares, lagos, ríos, pantanos y aguas subterránes; en las nubes de lluvia formadas por gotas de agua, y en forma de rocío.
- Como **gas**, o **vapor de agua**, existe en forma de niebla, vapor y nubes.

El agua cubre las tres cuartas partes de la superficie terrestre y es una parte esencial de los sistemas vivos, siendo el medio por el que la vida evoluciona y en el que la vida existe. La energía y la materia son transportados por el agua a través de las diversas regiones del medio ambiente. El agua lleva constituyentes solubles de materia mineral y los transporta a los océanos o los deja como depósitos a alguna distancia de sus fuentes de origen; también lleva los nutrientes del suelo a las plantas a través de sus raíces. La energía solar es absorbida por el agua del océano, que se evapora, y dicha energía es transportada a tierra liberándose como calor latente.

Por todo ello, el agua es un elemento básico para la vida del ser humano, tanto para su existencia como para su utilización en actividades industriales, domésticas o agrícolas, pero, los seres humanos ya emplean la mitad de los recursos de agua dulce del mundo y su consumo va en aumento. Las consecuencias son palpables: la erosión del suelo, el aumento de

zonas desérticas, la desaparición de las zonas húmedas, y el descenso en el nivel de los lagos y ríos. Las implicaciones que esto tiene para la salud, para la producción de alimentos, para la supervivencia de la población humana, de plantas y de animales y, para la paz, son inmensas. A veces, por ello, se la denomina **oro azul**. Así pues, la Química del Agua es un tópico de gran importancia.

Una serie de fenómenos químicos ocurren en el seno del agua (Fig. 10.1). La mayoría de los procesos químicos en el agua están influenciados por la acción de algas y bacterias. Por ejemplo, la fotosíntesis de las algas fija el carbono inorgánico a partir del ion HCO_3^- dando lugar a la biomasa (representado como CH_2O), en un proceso que produce también ion carbonato CO_3^{2-}. Éste sufre una reacción ácido-base para producir iones OH^- e incrementa el pH o bien reacciona con iones Ca^{2+} para precipitar en forma de carbonato cálcico $CaCO_3$.

Muchas de las reacciones de oxidación-reducción que ocurren en el agua son catalizadas por bacterias. Por ejemplo, las bacterias convierten el nitrógeno inorgánico a ion amonio NH_4^+ en las capas más profundas del agua deficientes de oxígeno (medio anaerobio). En la superficie donde sí hay O_2, las bacterias convierten el nitrógeno inorgánico en ion nitrato NO_3^-. Los metales en el agua pueden formar enlaces con compuestos orgánicos quelantes (ver Tema 5) tales como el ácido triacetonitrilo (NTA) (Fig. 10.6). Los gases se intercambian con la atmósfera, y varios solutos se intercambian entre el agua y los sedimentos que hay en el agua.

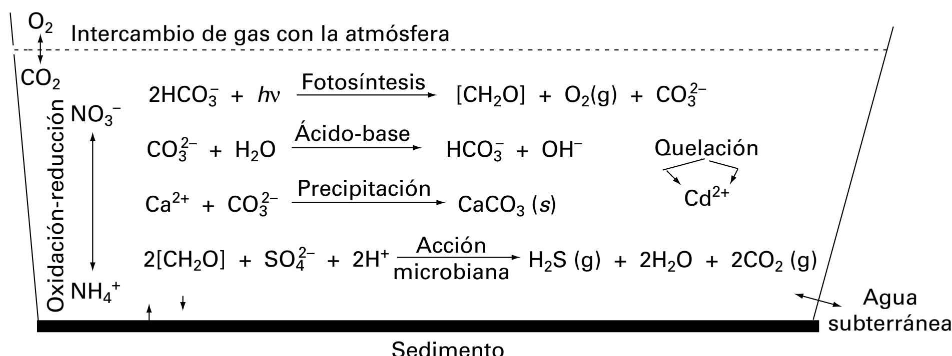


FIGURA 10.1. Diversos fenómenos químicos que se producen en el seno del agua.

10.1.1. Distribución del agua en la ecosfera

Las aguas naturales de la hidrosfera, por lo común, son disoluciones de diferente complejidad. Esto se debe al estrecho contacto que tiene el agua natural con los compuestos químicos de la litosfera, la atmósfera y la biosfera.

El agua de la hidrosfera está distribuida en mares, lagos, ríos, casquetes polares, glaciares, aguas subterráneas y la que está presente en la atmósfera. Se ha calculado que el volumen total del agua de la hidrosfera es 15×10^{11} m^3. Más del 97% de este líquido se localiza en los océanos y mares. Poco más del 2% existe en forma de hielo y nieve en las regiones polares, y el resto lo constituyen las aguas superficiales y subterráneas de la litosfera y el vapor de agua en las nubes. Sólo el 0,001% del agua de la Tierra se localiza en la atmósfera.

Las aguas de la hidrosfera se transfieren de forma continuada de los océanos y mares a las regiones de la litosfera y atmósfera, y de ahí vuelve de nuevo a los mares, dentro de un proceso cíclico denominado **ciclo hidrológico** (ver Tema 9).

Humedad relativa del aire

La expresión **humedad relativa del aire** (HR) se refiere al contenido de vapor de agua del aire, y se define como el porcentaje de saturación del aire con vapor de agua, es decir, es la relación entre la cantidad de vapor de agua que contiene un metro cúbico de aire en unas condiciones determinadas de temperatura y presión y la que tendría si estuviera saturado a la misma temperatura y presión. No obstante, los valores de humedad relativa tienen la desventaja de que dependen fuertemente de la temperatura del momento y de la presión (ver Tema 9).

$$\mathrm{HR} = \frac{e}{E} \times 100 = \frac{\text{presión de vapor actual}}{\text{presión de vapor a saturación}} \times 100$$

10.1.2. Ciclo hidrológico

Los océanos y los mares están expuestos a grandes cantidades de radiación solar, y aproximadamente la mitad de dicha radiación que absorbe el mar produce la evaporación de sus aguas. La radiación es, por tanto, la fuente de energía del ciclo hidrológico (Fig. 10.2). El vapor de agua también se forma por evaporación desde los ríos, lagos o suelos, y mediante el fenómeno de respiración de las plantas y de los animales.

Parte del vapor de agua se condensa para formar nubes de gotitas de agua o cristales de hielo. Es interesante observar que la formación de nubes se produce cuando se registra una condensación de agua sobre pequeñísimas partículas de polvo, humo y sal de mar en el aire. La precipitación del agua depende de estas partículas que sirven como núcleos para desarrollar las partículas de la nube. Cuando dichas partículas son los suficientemente grandes, caen a la tierra en forma de lluvia, granizo o nieve.

Gran parte vuelve a caer en el mar, sin embargo, una parte del agua evaporada de los mares se deposita en la tierra como agua dulce. El agua que llega a la litosfera se puede reevaporar casi de inmediato o bien se acumula en lagos, corrientes o ríos en forma de agua superficial. No obstante gran parte se filtra a través del suelo y se convierte en agua freática. Otra porción queda capturada en las capas de nieve de las montañas y los casquetes y glaciares polares. También hay parte del agua que pasa a través del ciclo biológico de los seres humanos, animales y plantas, sirviendo como fuente de hidrógeno en la fotosíntesis, y como componente de las células vivas. Por último, gran parte del agua dulce de la litosfera fluye de nuevo hacia los mares para completar el ciclo (Fig. 10.2). Obviamente antes de que el agua llegue a los mares el ser humano puede utilizarla para distintos fines.

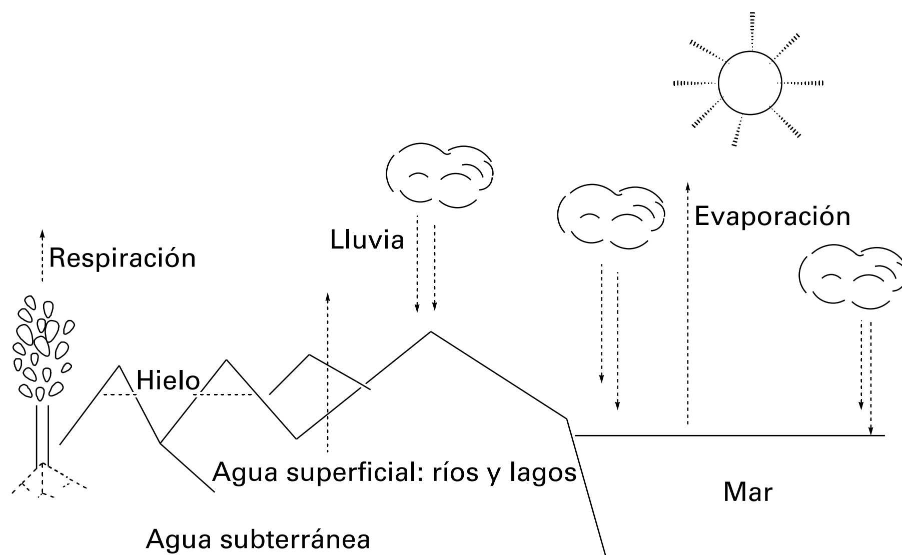


FIGURA 10.2. Ciclo hidrológico.

10.2. LA MOLÉCULA DE AGUA Y SU PROPIEDAD COMO DISOLVENTE

Algunas de las características especiales del agua son: su carácter polar, tendencia a formar enlaces de hidrógeno y capacidad para hidratar iones metálicos. Estas propiedades se comprenden mejor al considerar su estructura y los enlaces de la molécula de agua. La molécula de agua posee dos átomos de hidrógeno unidos a un átomo de oxígeno. Los tres átomos no están en línea recta sino que forman un ángulo de 105° (Fig. 10.3).

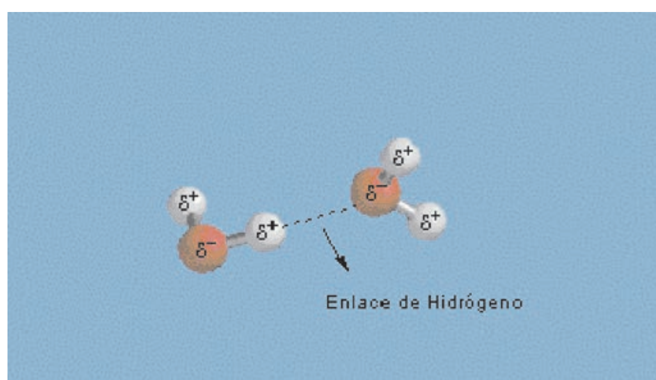


FIGURA 10.3. Estructura de la molécula de agua.

Debido a esta estructura plegada y dado que los átomos de oxígeno atraen a los electrones con más fuerza que los átomos de hidrógeno, la molécula de agua se comporta como una especie con cargas opuestas, es decir como un **dipolo** (ver Tema 1). Así pues, dicho dipolo puede atraer o ser atraído por iones cargados positiva o negativamente. Por ejemplo, cuando el NaCl se disuelve en agua para formar iones positivos Na^+ e iones negativos Cl^-, éstos son rodeados por moléculas de agua por sus extremos negativos o positivos (Fig. 10.4). Esta es la razón por la que el agua disuelve a los compuestos iónicos que no se disuelven en otras clases de disolventes.

La molécula de agua, al ser una molécula polar, tiene la capacidad de formar **enlaces de hidrógeno** (ver Tema 1), los cuales ayudan a mantener algunas moléculas de soluto o iones en solución. Esto ocurre cuando los enlaces de hidrógeno se forman entre las moléculas de agua y átomos de hidrógeno, nitrógeno u oxígeno de la molécula de soluto (Fig. 10.5).

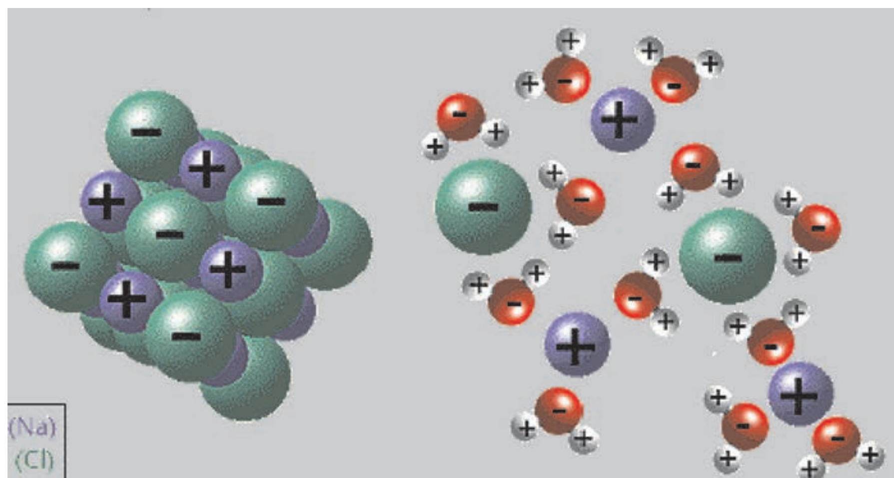


FIGURA 10.4. Moléculas polares de agua rodeando a iones de Na^+ y de Cl^-.

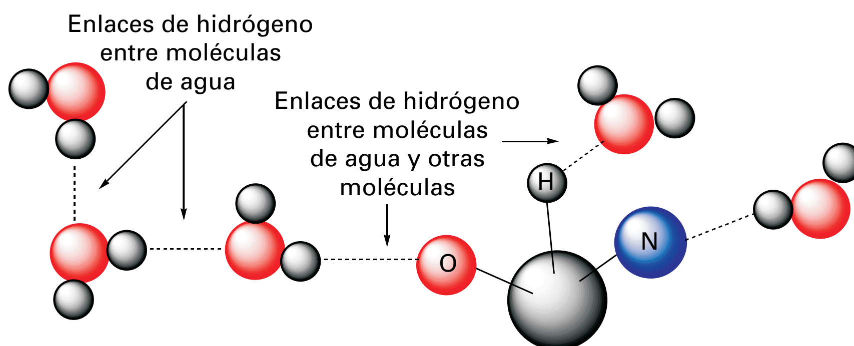


FIGURA 10.5. Enlaces de hidrógeno entre moléculas de agua entre sí y con otras moléculas.

La formación de enlaces de hidrógeno también explica el hecho de que el hielo flote en el agua. Conforme el agua se enfría las moléculas se acercan más entre sí y se reduce el volumen del líquido. A 4 °C de temperatura las energías cinéticas de las moléculas del agua son lo bastante bajas para que los enlaces de hidrógeno se conviertan en la fuerza dominante que rige la disposición de las moléculas de líquido. Conforme se produce la congelación las moléculas de agua forman una red con enlaces de hidrógeno que es característica del **hielo**. La estructura del hielo es tal que las moléculas de agua están más separadas todavía de lo que estaban

en la forma líquida y, por eso, el hielo es menos denso que el agua. Este comportamiento poco común del agua tiene gran importancia para el hombre ya que si el hielo fuese más denso que el agua, se hundiría al fondo de los lagos, los ríos y los mares y terminaría por congelarlos desapareciendo las especies acuáticas.

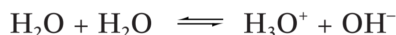
Los enlaces de hidrógeno también explican el alto punto de ebullición del agua (100 °C a 1 atmósfera de presión) y, así mismo, son los causantes de ayudar a mantener en suspensión partículas de pequeño tamaño denominadas partículas coloidales (ver Tema 2).

Otras características del agua, derivadas de su estructura son:

- su **pH** (Tema 4);
- la **solubilidad de los gases** en su seno, siendo el oxígeno el gas más importante disuelto en el agua para mantener la vida en ella;
- **la alcalinidad del agua**, que se define como la capacidad de los solutos básicos disueltos en agua para neutralizar los ácidos fuertes que se agreguen, es decir, su capacidad amortiguadora y
- **la dureza del agua**, debida a la presencia de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} principalmente (ver Tema 5).

10.2.1. pH del agua

El agua puede actuar como ácido y como base (anfótero), y cada solución acuosa está caracterizada por un proceso de auto-ionización, en el cual la molécula de H_2O cede un protón a otra molécula de H_2O. El equilibrio de auto-ionización del agua siempre debe satisfacerse, sin importar si otros ácidos o bases están presentes en la solución o no.



$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

$K_w = [H^+][OH^-]$ (se escribe la forma no hidratada del protón)

Experimentalmente se ha comprobado que a 25 °C, $K_w = [H^+][OH^-] = 1{,}00 \times 10^{-14}$.

En **agua pura**, las concentraciones de $[H^+]$ y $[OH^-]$ deben de ser iguales, es decir, exactamente 10^{-7} moles/L. Como el pH se define como el logaritmo de la concentración de iones hidrógeno cambiado de signo: $pH = -\log [H^+]$, tendremos que el pH del agua es igual a 7 y la solución es **neutra**. Si una solución tiene un pH mayor que 7 se dice que es **básica,** mientras que las disoluciones con pH menor que 7 son **ácidas** (Tema 4).

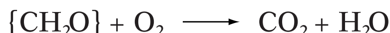
10.3. GASES DISUELTOS EN EL AGUA

Los gases disueltos en el agua son cruciales para la vida de las especies presentes en ella. Los de mayor importancia en este sentido son el O_2 y el CO_2.

10.3.1. Oxígeno disuelto en agua

Sin un nivel apreciable de oxígeno en el agua muchos organismos acuáticos no podrían existir. La mayor parte del oxígeno disuelto en el agua proviene de la atmósfera, y la autocapacidad de oxigenarse es una característica importante. La solubilidad del oxígeno en el agua depende de la temperatura, la presión parcial de oxígeno y del contenido de sal del agua. Es importante distinguir entre **solubilidad** y **concentración**. La solubilidad del oxígeno en agua es la concentración máxima disuelta en equilibrio a 25 °C a presión atmosférica y tiene un valor de 8,7 mg/L (ver ejercicio 3).

Una de las propiedades más notables del agua natural es la capacidad que tiene para disminuir la contaminación orgánica mediante la acción bacteriana. La descomposición aeróbica (en presencia de oxígeno) de la materia orgánica continuará mientras exista un contenido suficiente de oxígeno. La reacción se representa por:



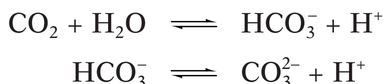
$$\{CH_2O\} + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

De esta ecuación se deduce que para consumir 8,7 mg de oxígeno sólo hacen falta 7,8 mg de $\{CH_2O\}$ si estuviese a 25 °C e incluso menos a mayor temperatura. Por tanto, la pérdida de oxígeno es muy considerable y el agua ha de reponerlo continuamente de la atmósfera. Si el nivel de contaminación de productos orgánicos es elevado, el oxígeno se consume con mayor rapidez que con la que se reemplaza, y esto puede ocasionar la muerte de los peces y otros tipos de vida acuática.

10.3.2. Dióxido de carbono disuelto en agua

En la mayoría de los sistemas de aguas naturales, incluyendo ríos y lagos, hay una interacción entre el ion carbonato, CO_3^{2-}, que es una base moderadamente fuerte, y el ácido carbónico, H_2CO_3, que es un ácido débil. Este último proviene de la disolución del dióxido de carbono atmosférico, gas, en agua y de la descomposición de la materia orgánica en ella. El CO_2 es un ácido débil que se disuelve fácilmente

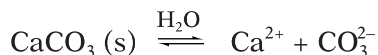
en agua, se ioniza y forma ion bicarbonato HCO_3^-; éste a su vez se disocia en ion carbonato, CO_3^{2-}, y tiene una gran importancia en la química del agua:



$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$$
$$HCO_3^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H^+$$

La formación de estos iones incrementa la solubilidad del dióxido de carbono, que a altas concentraciones puede afectar la respiración de los seres vivos acuáticos.

Cuando hay tierras calizas formadas por carbonato cálcico se pueden disolver al paso de aguas naturales originándose las denominadas aguas calcáreas, ricas en ion carbonato, cuya concentración influirá en los equilibrios anteriores.



$$CaCO_3\ (s) \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} Ca^{2+} + CO_3^{2-}$$

La concentración de CO_2 presente en la atmósfera en condiciones normales es de unas 350 ppm de CO_2. Por ese motivo el agua pura en contacto con una atmósfera no contaminada es ligeramente ácida, como es el caso del agua de lluvia en zonas no contaminadas, teniendo un pH alrededor de 5,6 (ver Tema 4).

10.4. DISOLUCIONES EN AGUAS NATURALES

Se recordará que en el ciclo del agua ésta se desplaza de los mares a la tierra por evaporación y precipitación. Luego vuelve a los mares, pasando por corrientes, ríos y lagos. El agua que recorre este ciclo entra en estrecho contacto con la atmósfera y las rocas, los minerales y las sales de la litosfera. Como resultado de los procesos de disolución, estas aguas naturales se convierten en disoluciones que contienen diferentes iones y moléculas.

10.4.1. Salinidad

Para determinar la cantidad de sólidos disueltos en el agua se emplea el parámetro **salinidad,** que indica la masa sólida que contiene un litro de agua evaporada (generalmente compuesta de sales). El agua de mar tiene una salinidad relativamente constante, sin embargo las aguas de los

ríos y lagos tienen composiciones variables. Exceptuando las aguas de los lagos salados, las aguas naturales de lagos y ríos no son saladas y se conoce con el nombre de **agua dulce**. Por supuesto este agua no es ni dulce ni pura sino que es una disolución de iones y moléculas. Los más comunes en este tipo de aguas son el ion calcio Ca^{2+}, el ion magnesio Mg^{2+} y el ion sodio Na^+ como iones positivos, y como negativos el carbonato de hidrógeno o bicarbonato, HCO_3^-, y el ion sulfato, SO_4^{2-}.

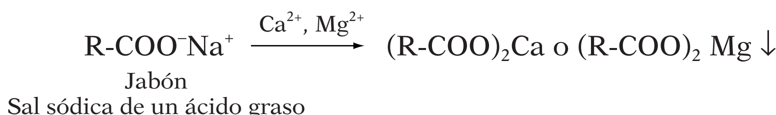
Gran parte de los constituyentes disueltos en el agua del mar son iones y sólo se producen pequeñas variaciones en las cantidades relativas de los mismos. Los principales constituyentes son: sodio, Na^+, magnesio, Mg^{2+}, calcio, Ca^{2+}, potasio, K^+ y estroncio, Sr^{2+}, como iones positivos, y cloruro, Cl^-, sulfato, SO_4^{2-}, bicarbonato, HCO_3^-, bromuro, Br^-, fluoruro, F^- y yoduro, I^-, como iones negativos. Otros constituyentes son: oxígeno, O_2, dióxido de carbono, CO_2, nitrógeno, N_2 y ácido bórico, H_3BO_3. Hay otros muchos elementos que están presentes en concentraciones muy bajas. Algunos de los principales constituyentes del agua de mar se extraen con fines comerciales como es el caso del cloruro sódico (NaCl) o comunmente **sal**, del bromo, o del metal magnesio.

10.4.2. Dureza del agua

La **dureza** de las aguas naturales es producida sobre todo por las sales de calcio y magnesio, y en menor proporción por el hierro, el aluminio y otros metales. La dureza que se debe a los bicarbonatos y carbonatos de calcio y magnesio se denomina dureza temporal y puede eliminarse por ebullición, que al mismo tiempo esteriliza el agua. La dureza residual debida a otras sales se conoce como dureza no carbónica o permanente (ver tema 5). Las aguas que poseen esta dureza pueden ablandarse añadiendo carbonato de sodio y cal, o filtrándolas a través de zeolitas naturales o artificiales que adsorben los iones metálicos que producen la dureza, y liberan iones sodio en el agua. Los detergentes contienen ciertos agentes separadores que inactivan las sustancias causantes de la dureza del agua.

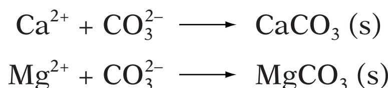
Entre los cationes que se encuentran en el agua en mayor concentración, el calcio ocupa un destacado lugar. El calcio es un elemento clave en muchos procesos geoquímicos, y entre los minerales que constituyen la fuente primaria de ion calcio en las aguas, se encuentra el yeso, $CaSO_4.2H_2O$; la anhidrita, $CaSO_4$; la dolomita, $CaMg(CO_3)_2$; la calcita y la aragonita, $CaCO_3$. El calcio, Ca^{2+}, el magnesio, Mg^{2+}, y a veces también el hierro, Fe^{2+}, son los responsables del **agua dura**. La manifesta-

ción más común del agua dura es que precipitan con el jabón vertido a las aguas.


$$R\text{-}COO^{-}Na^{+} \xrightarrow{Ca^{2+},\ Mg^{2+}} (R\text{-}COO)_2Ca \text{ o } (R\text{-}COO)_2\ Mg \downarrow$$

Jabón
Sal sódica de un ácido graso

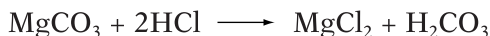
También estos iones precipitan con los iones carbonato presentes y producen sarro en las conducciones:


$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow CaCO_3\ (s)$$
$$Mg^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow MgCO_3\ (s)$$

La dureza se expresa en ppm de $CaCO_3$, o lo que es lo mismo en mg de $CaCO_3$/L de agua. Se considera aguas potables de buena calidad las que contienen de 100 a 140 mg/L del calcio. Las aguas que sobrepasan los 200 mg de calcio presentan inconvenientes para los usos domésticos e industriales, aunque los suministros de agua potable tienen un promedio de 250 mg/L de dureza, siendo el máximo permisible de 300 mg/L. Por debajo de 100 mg/L se consideran **aguas blandas**.

10.4.3. Presencia de metales en el agua

Los metales en el agua se encuentran en forma de iones, M^{n+} y existen en numerosas formas. A pesar de formularse como ion, por ejemplo el ion Mg^{2+}, éste no puede existir separado en el agua. A fin de adquirir la mayor estabilidad, los iones en el agua se unen o coordinan con moléculas de agua en forma de catión metálico hidratado, $M(H_2O)_x^{n+}$, o con bases fuertes que puedan estar presentes. Los iones metálicos en solución acuosa tienden a alcanzar el estado de máxima estabilidad a través de reacciones químicas ácido-base,


$$MgCO_3 + 2HCl \longrightarrow MgCl_2 + H_2CO_3$$

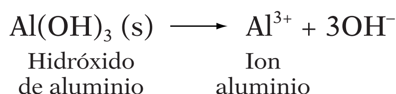
de precipitación,


$$Fe(H_2O)_6^{3+} \longrightarrow Fe(OH)_3\ (s) \downarrow + 3H_2O + 3H^{+}$$

o de oxidación-reducción


$$MnO_2\ (s) + 4HCl\ (aq) \longrightarrow MnCl_2\ (aq) + 2H_2O\ (l) + Cl_2(g)$$

La presencia de metales en agua tiene mucha importancia para la vida acuática. Un ejemplo claro es la presencia de aluminio en aguas con diferente pH. La concentración de iónes aluminio en aguas naturales normalmente es bastante baja con unos valores de alrededor de 10^{-6} M. Este valor es consecuencia del hecho de que en el rango de pH de 6 a 9, que es el habitual, la solubilidad del aluminio contenido en las rocas y en los suelos que están expuestos al agua es muy pequeña. La solubilidad del aluminio en agua está controlada por la insolubilidad del $Al(OH)_3$. Dado que el valor de K_{ps} del hidróxido es de alrededor de 10^{-33} a las temperaturas usuales, entonces para la reacción:



se deduce que:

$$[Al^{3+}][OH^-]^3 = 10^{-33}$$

Si, por ejemplo, la muestra de agua tiene un pH de 6, la cual tiene una concentración de OH^- de 10^{-8}, se obtiene:

$$[Al^{3+}] = 10^{-33}/(10^{-8})^3 = 10^{-9}$$

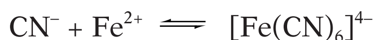
De esta forma, la disminución de pH en una unidad hace que la concentración de aluminio aumente en un factor de 10^3, con lo que se alcanza el valor de 10^{-6} M a pH 5 y 10^{-3} M a pH 4. Así pues, el aluminio es mucho más soluble en ríos y lagos muy ácidos que en aquellos donde los valores de pH no son inferiores a 6 ó 7. De hecho, el Al^{3+} es habitualmente el catión principal en aguas cuyo pH es menor a 4,5, superando incluso las concentraciones de Ca^{2+} y Mg^{2+}, que son los cationes dominantes para valores mayores a 4,5. Se cree, por ello que el principal efecto nocivo sobre los peces de las aguas ácidas es debido al aluminio y que la movilización del aluminio en suelos es una de las causas que provocan que los bosques se sequen. Puede deducirse que no conviene guardar alimentos en recipientes de aluminio, especialmente si son ácidos.

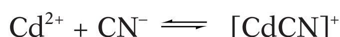
10.4.4. Complejación y quelación

También, los metales podrán formar complejos metálicos con otras especies formando compuestos organometálicos (ver tema 5). La solubilidad, las propiedades de transporte y los efectos biológicos de tales especies son, a menudo, bastante diferentes de las de los propios iones metálicos. La contaminación de las aguas por tanto jugará un papel muy importante.

Un ion metálico puede combinarse con un dador de electrones (base de Lewis), mediante un enlace dativo (ver Tema 1) y formar un complejo o compuesto de coordinación.

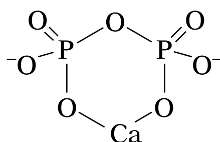
Por ejemplo, el ácido cianhídrico (HCN) que es un ácido débil, extremadamente venenoso y que proviene de los vertidos de muchos procesos industriales, se disocia en agua dando ion cianuro (CN^-). El ion cianuro, que es una base de Lewis, tiene gran afinidad por los iónes metálicos, y puede formar ferrocianuros con hierro (II) o cianuros con iones de cadmio, o de otros metales que son más o menos tóxicos.





Si la presencia de ion cianuro aumenta se siguen formando otros complejos como $[Cd(CN)_2]$, $[Cd(CN)_3]^-$ y $[Cd(CN)_4]^{2-}$.

Los complejos de ligandos unidentados son de relativa poca importancia en la química del agua. De mayor consideración son los complejos formados con **agentes quelantes** (ver Tema 5). Un agente quelante tiene más de un átomo que se pueda unir al ion metálico central. Es el caso del ion pirofosfato, $P_2O_7^{4-}$, que tiene dos sitios de unión con el calcio



Los agentes quelantes sintéticos tales como el etilendiaminotetraacetato sódico (EDTA) o el nitrilotriacetato sódico (NTA), entre otros, son utilizados para el tratamiento de aguas (Fig. 10.6):

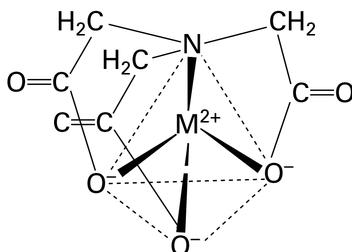


FIGURA 10.6. Quelato de triacetato de nitrilo con un metal divalente.

Los ligandos hallados en aguas naturales o aguas contaminadas contienen una gran variedad de grupos funcionales. Estos ligandos complejan a la mayoría de los iones metálicos hallados en aguas sin contaminar como Mg^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, VO^{2+}, así como también a otros iones contaminantes tales como Co^{2+}, Ni^{2+}, Sr^{2+}, Cd^{2+} y Ba^{2+}.

10.4.5. Interacción del agua con otras fases

Los fenómenos químicos más importantes asociados con el agua no ocurren en disolución. Por ejemplo, las reacciones de oxidación-reducción catalizadas por una bacteria ocurren en las células bacterianas. La Figura 10.7. recoge los tipos más significativos de interacción entre el agua y otras fases, incluyendo sólidos, líquidos inmiscibles y gases.

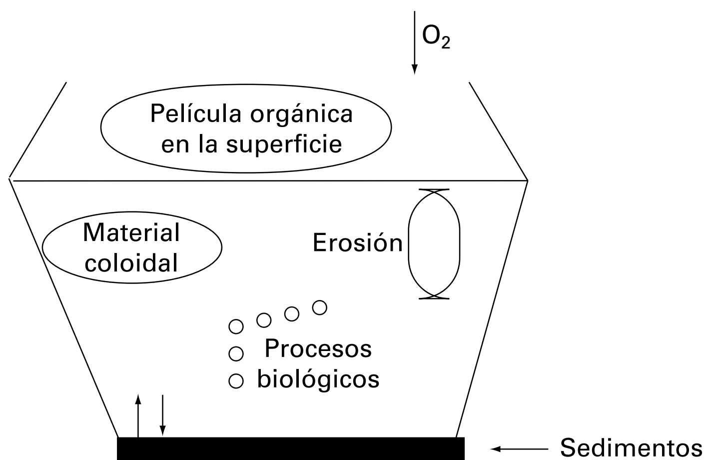


FIGURA 10.7. Procesos químicos en las interfases entre el agua y gases, sólidos y otros líquidos.

10.5. CONTAMINACIÓN DEL AGUA

A través de la Historia la calidad del agua potable ha sido un factor determinante del bienestar humano. Las enfermedades causadas por el agua potable contaminada han diezmado poblaciones enteras, y también el agua contaminada procedente de fuentes naturales utilizada en irrigaciones ha tenido graves consecuencias. Aunque hoy en día hay todavía epidemias ocasionales de enfermedades víricas y bacterianas, como es el caso del cólera, causadas por agentes infecciosos que porta el agua pota-

ble, en general este tipo de infecciones está muy controlado, aunque desgraciadamente sólo en países industrializados. En contrapartida, en estos países industrializados los compuestos químicos tóxicos son los que preocupan en cuanto a la seguridad del agua potable.

Varias son las causas que existen para que una sociedad industrializada contamine las aguas. El factor principal son los vertidos procedentes de su utilización a nivel urbano, industrial y agropecuario. No hay que olvidar que el mar es el vertedero final de los desechos del hombre, ya que muchos ríos contaminados van a parar al mar, muchas comunidades costeras liberan las aguas negras sin tratar, las operaciones de transporte marítimo generan grandes cantidades de desechos que se vierten al mar desde los puertos o desde barcos en mares abiertos, etc. A pesar de la capacidad de dilución que tiene el mar, por la gran masa que representa, se encuentra con mucha frecuencia peces o moluscos con gran contenido de agentes tóxicos, como mercurio, a niveles alarmantes, con el consabido peligro de entrar en la cadena trófica.

Desde la Segunda Guerra Mundial ha habido un tremendo crecimiento en la fabricación y utilización de compuestos químicos. La mayoría de ellos ha contaminado el agua. Entre los principales están incluidos los desechos de hidrocarburos clorados de las industrias químicas, los metales pesados, los pesticidas y un conjunto de productos utilizados en la agricultura. Una clasificación exhaustiva de los contaminantes del agua sería imposible de recoger en este tema, ya que cada año aparece un gran número de artículos sobre ellos. Por tanto, se intenta dar una visión muy general. Los contaminantes que crean problemas de contaminación en el agua se pueden dividir en varios grupos, siendo los más importantes los siguientes:

- Los que proceden de compuestos tóxicos como pesticidas, compuestos clorados, metales pesados etc.
- Los que consumen oxígeno, necesario para la vida acuática y la biodegradación de la materia orgánica.
- Los relacionados con la descarga de nutrientes procedentes de fertilizantes, y que son causa de la eutrofización.
- Los que contaminan el mar generados por grandes masas de hidrocarburos procedentes de accidentes de barcos que transportan petróleo.

De la relación anterior se desprende que pueden encontrarse contaminantes químicos orgánicos e inorgánicos, biológicos o radiactivos, que a su vez pueden estar disueltos o dispersos.

10.5.1. Contaminantes inorgánicos. Metales pesados: cadmio, plomo y mercurio

Los **contaminantes inorgánicos** provienen de desechos domésticos, agrícolas e industriales que contienen diversas sustancias disueltas. Entre estos contaminantes están las sales metálicas solubles, como cloruros, sulfatos, nitratos, fosfatos y carbonatos. También los desechos de ácidos, bases y gases tóxicos disueltos, tales como dióxido de azufre, amoníaco, sulfuro de hidrógeno y cloro. Para dar una ligera idea de su repercusión los ácidos, por ejemplo, son mortales para la vida acuática y originan la corrosión de metales.

Hay que hacer una especial mención a la contaminación de **metales pesados**. Los metales pesados son los contaminantes más nocivos. Se incluyen en este grupo los metales que aparecen más hacia la derecha y en la parte más baja del sistema periódico. Algunos de ellos están recogidos entre las sustancias que figuran en el anexo de la Ley básica de residuos tóxicos y peligrosos y son los que se indican a continuación: plomo, cadmio, mercurio, arsénico, antimonio, berilio, talio, selenio y teluro. Otros, son nutrientes para muchos animales, pero a partir de determinadas concentraciones son tóxicos. Una característica particular de la contaminación por metales pesados es su persistencia en el ambiente, como consecuencia de que no son degradables en la naturaleza, ni biológica ni químicamente.

Cadmio

El **cadmio** se encuentra en la naturaleza en estado de oxidación +2 y es químicamente similar al cinc, por lo que se encuentra junto a él en los procesos geoquímicos, y de hecho el cadmio se obtiene como producto secundario en la obtención del cinc. El cadmio es utilizado en la industria para formar aleaciones con otros metales, en pigmentos, baterías y aditivos para plásticos, entre otros usos. La intoxicación por cadmio en humanos es muy seria. El cuerpo humano puede absorberlo y permanece en él durante largos periodos de tiempo. Produce destrucción de diversos tejidos y puede reemplazar al cinc en algunas enzimas, alterando, por tanto, la actividad catalítica de reacciones fisiológicas, y puede provocar hipertensión y enfermedades cardíacas. Por todo ello, y aunque en la actualidad no ha representado un peligro generalizado, sino sólo casos aislados, sí hay que estar alerta en no contaminar el medio ambiente con cadmio.

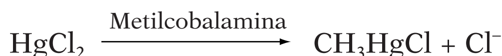
Plomo

La contaminación de **plomo** procede de fuentes naturales como la galena (SPb), de algunos carburantes, por ejemplo, gasolinas que portan derivados de este metal como antidetonante, de emanaciones industriales y de tuberías viejas, y representa un riesgo de toxicidad para 120 millones de personas en el mundo. Aunque hoy en día se está restringiendo el empleo de gasolinas con plomo, existe todavía el uso de cañerías de plomo, que ya las utilizaban los romanos, y una gran variedad de productos que contienen este metal, como pigmentos para pinturas.

La intoxicación de plomo en humanos causa severas disfunciones en los riñones, hígado, aparato reproductor, cerebro y sistema nervioso central. El ser humano no sólo ingiere e inhala plomo como consecuencia de la contaminación de este metal, sino que también está presente en bajas proporciones en los alimentos naturales, como pueden ser las naranjas o las patatas. Ahora bien, al igual que el resto de los metales pesados el plomo no se metaboliza pero puede excretarse; sin embargo, ciertas cantidades se fijan en diferentes partes de cuerpo, que en el caso del plomo es en los huesos, ya que químicamente es semejante al calcio.

Mercurio

El **mercurio** cuantitativamente es el contaminante principal de los metales pesados. Se encuentra como trazas en muchos minerales, y entra en el medio ambiente por vertidos de procedencia humana como, por ejemplo, los laboratorios químicos, la industria farmacéutica, los fungicidas, las pilas, los termómetros etc. La intoxicación por mercurio causa trastornos neurológicos y en ciertas ocasiones ha provocado la muerte debido al consumo de pescado contaminado por este elemento. El mercurio es tóxico tanto en forma metálica como combinado. Parece ser que tanto el mercurio metálico como el de las sales inorgánicas se convierte en mercurio metilado en el agua mediante procesos biológicos, siendo el agente metilante la metilcobalamina, un análogo de la vitamina B_{12}.



$$HgCl_2 \xrightarrow{\text{Metilcobalamina}} CH_3HgCl + Cl^-$$

En aguas neutras o alcalinas se favorece la formación de dimetilmercurio $(CH_3)_2Hg$. Estos compuestos metilados se van acumulando en los tejidos grasos de los peces y así entran a formar parte de la cadena alimentaria.

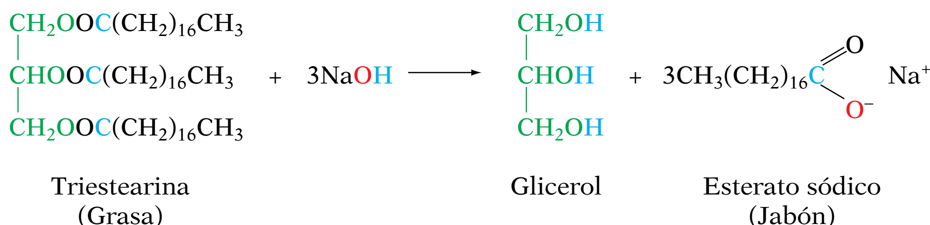
10.5.2. Contaminantes orgánicos

Los **contaminantes orgánicos** son compuestos que contienen carbono y provienen también de desechos domésticos, agrícolas e industriales. Entre ellos están los desechos de seres humanos y de animales, del procesado de alimentos, desechos de mataderos, compuestos químicos industriales y disolventes, aceites, breas, tintes y compuestos químicos sintéticos como los plásticos o los pesticidas. Los contaminantes orgánicos tienden a agotar el oxígeno del agua y también pueden ser tóxicos para la vida acuática. Dada la importancia del impacto ambiental de algunos contaminantes orgánicos persistentes se estudiarán en el Tema 12 con más detalle. Entre los más perjudiciales, como consecuencia de encontrarse en gran cantidad, cabe destacar los jabones, detergentes y purines.

Jabones y detergentes

Los **jabones** son sales alcalinas de los ácidos grasos, generalmente de 16 a 18 átomos de carbono. Así, por ejemplo, las sales sódicas de los ácidos laúrico y mirístico se utilizan en jabones domésticos, mientras que las sales potásicas se utilizan para preparados especiales como cremas de afeitar y jabones líquidos.

Los jabones se conocían en el antiguo Egipto hace miles de años, sin embargo, su uso no se extendió hasta el siglo XVIII. En la actualidad las técnicas de fabricación son prácticamente las mismas que las de aquella época, y consisten en la saponificación de una grasa con un álcali. Por ejemplo:



Una molécula de jabón contiene, por lo tanto, una cadena larga hidrocarbonada con una terminación iónica. La porción hidrocarbonada de la molécula es hidrofóbica (repele el agua) y soluble en disolventes no polares, mientras que la terminación iónica es hidrofílica (afinidad por el agua) y soluble en agua, por ello, son moléculas anfifílicas (dos propiedades dis-

tintas a la vez). Así pues, la molécula aislada de jabón no es soluble en agua, sin embargo, forma micelas, las cuales están formadas por 50-100 moléculas de jabón con sus cadenas hidrocarbonadas agrupadas y con sus terminaciones iónicas hacia fuera contactando con el agua, lo que hace que el jabón forme una suspensión inmediatamente (Fig. 10.8).

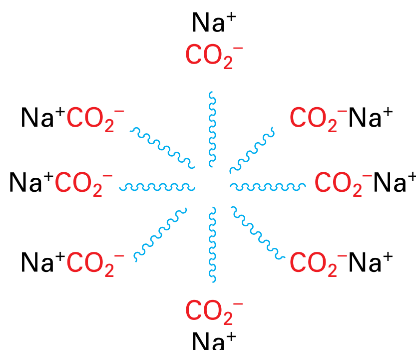


FIGURA 10.8. Micela de jabón suspendida en agua.

La importancia del jabón radica en que puede emulsionar la suciedad de la grasa, y esto se produce por dos causas: primero, las moléculas de jabón se pueden disolver en sustancias no polares, como las gotas de aceite, y segundo, las terminaciones aniónicas, que son atraídas por el agua, se repelen por las terminaciones aniónicas de otras moléculas de jabón que están disueltas en las gotas de aceite. Debido a estas repulsiones el aceite no puede coalescer (no se compacta) y permanecen en suspensión. Los jabones pertenecen a una clase de compuestos llamados **surfactantes**. Los surfactantes disminuyen la tensión superficial del agua por romper los enlaces de hidrógeno en la superficie. Lo hacen posicionando sus

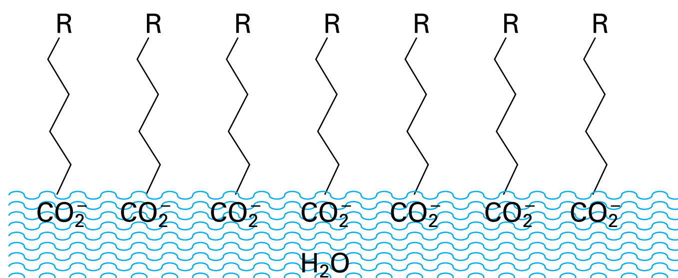
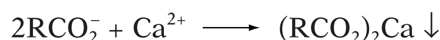


FIGURA 10.9. Surfactante en agua.

cabezas hidrofílicas en la superficie y las colas hidrofóbicas las extiende fuera del agua.

La principal desventaja del jabón es que precipita con las aguas duras, factor que contribuye a la degradación del medio ambiente.



$$2RCO_2^- + Ca^{2+} \longrightarrow (RCO_2)_2Ca \downarrow$$

Después de la Segunda Guerra Mundial se desarrollaron los **detergentes** que son sulfonatos de cadena larga, en forma de sales sódicas (RSO_3Na, siendo R un radical alquilo). Tienen la ventaja de no precipitar con los iónes metálicos del agua y al igual que los jabones son agentes surfactantes. Uno de los primeros detergentes más ampliamente utilizados es un *p*-alquilbencenosulfonato con un grupo alquilo muy ramificado. Desafortunadamente los microorganismos no pueden degradar los hidrocarburos ramificados, y este tipo de detergentes conduce a serios problemas de contaminación en aguas. A partir de 1965 las industrias han tratado de sintetizar nuevos detergentes biodegradables como el *p*-dodecilbencenosulfonato sódico (Fig. 10.10), de cadena ramificada.

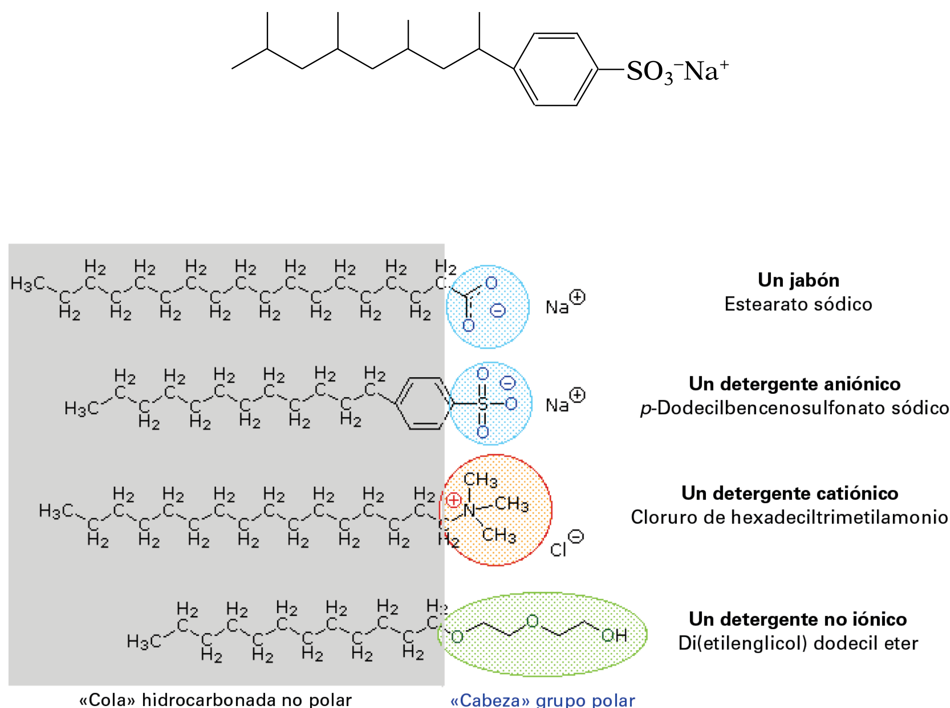
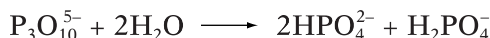


FIGURA 10.10. Estructura química de diversos jabones y detergentes.

Cabe señalar que muchas veces el problema de contaminación de los detergentes proviene no solo del principio activo o verdadero agente de lavado, sino de los componentes complementarios, como son los coadyuvantes, reforzadores, aditivos etc. que presentan otras propiedades beneficiosas para el lavado, como son: antiespumantes, blanqueadoras, suavizantes, perfumantes, etc. Entre los coadyuvantes se encuentran, por ejemplo, los fosfatos del tipo de los pirofosfatos que no acarrean problemas ambientales, ya que sufren un proceso de hidrólisis del tipo:



$$P_3O_{10}^{5-} + 2H_2O \longrightarrow 2HPO_4^{2-} + H_2PO_4^-$$

sin embargo, el contenido en fósforo (bionutriente vegetal) les implica en el proceso de eutrofización de aguas.

Purines

Los **purines** son las deyecciones excretadas por el ganado. La composición de los purines es muy heterogénea dependiendo de la especie, edad, tipo y sistema de alimentación, sistema de limpieza, estado sanitario y fisiológico, etc., del animal, pero, a grandes rasgos, la composición media de los purines es de materia orgánica entre el 55 y 65%, de nitrógeno total entre 4 a 6%, de fosfato entre 3,5 a 6 %, de potasa entre 2,5 a 6,5%, de magnesio, como MgO, entre 0,5 a 2% y de calcio, como CaO, entre 2,5 y 6,5%. El problema que plantean es que son considerados como residuos, ya que para dar una idea sólo en Cataluña se produce un excedente de purines de más de 3 millones de toneladas al año.

La mejor solución es el **compostaje**, que consiste en someter estos residuos a una fermentación aerobia y termofílica para obtener un producto estable denominado **compost**, que, por poseer un alto contenido en agua y fertilizantes, posee unas características óptimas para su utilización en cultivos agrícolas, aunque contienen algunos elementos que pueden resultar nocivos para determinados cultivos. Sin embargo las principales técnicas de tratamiento de purines se basan en digestiones anaerobias, o sea, en ausencia de oxígeno, con formación de biogás. Mediante la aplicación de estos procesos, se transforma un residuo problemático en un fertilizante agrario de gran calidad, de tal modo que el aporte de nutrientes al terreno y a la planta es el apropiado, evita fototoxicidades (toxicidad debida a la formación mediante la energía luminosa de compuestos tóxicos, como radicales, peróxidos, etc.) en las plantas, no contamina ni el terreno, ni las aguas subterráneas por presencia de nitritos y no aporta metales pesados ni microorganismos. El problema radica en que el tratamiento es muy costoso.

Petróleo

Curiosamente el mayor problema de contaminación en el mar se produce por accidentes de barcos petroleros. La contaminación por **petróleo** es consecuencia fundamentalmente de la distancia que existe entre los países productores de petróleo y los consumidores, lo que obliga a efectuar el transporte del crudo en grandes cantidades, por lo que cualquier accidente da lugar a un derrame de toneladas de petróleo al mar. Son bien conocidos los vertidos de petróleo que se han venido produciendo junto a las costas españolas en los últimos años, causando verdaderos desastres ecológicos. Por dar una idea de la probabilidad de un accidente, más de doce mil petroleros atraviesan el Estrecho de Gibraltar anualmente.

10.5.3. Contaminantes radiactivos

Otro serio problema de contaminación acuática lo presentan los **isótopos radiactivos**. Aparte de la generación de isótopos radiactivos en centrales nucleares (Tema 8), existen muchas fuentes naturales de radioisótopos, y también se producen radioisótopos sintéticos para utilizarlos en la industria, en investigación y en aplicaciones médicas, particularmente como trazadores. Los residuos generados plantean un grave problema, ya que poseen una vida media a veces de miles de años y se necesita un período de diez vidas medias para perder el 99,9% de su actividad. Los radioisótopos de vida media corta pueden causar más daño, ya que su desintegración es muy rápida y de gran actividad. Los de vida media larga poseen baja actividad por lo que el medio ambiente no se afecta tanto, aunque los más peligrosos son los de vida media intermedia ya que persisten el tiempo suficiente para penetrar en los sistemas vivos y además con alta actividad (ver Tema 11).

10.5.4. Contaminantes biológicos

Los **contaminantes biológicos** son otro factor muy importante en la contaminación del agua. Ciertas bacterias son inofensivas e incluso pueden propiciar la descomposición de compuestos orgánicos, pero hay otras que pueden producir enfermedades como tifus, disentería o cólera, y virus que pueden ser los responsables de poliomielitis y hepatitis; hay protozoos que causan disentería amebiana y helmintos que causan la esquistosomiasis. Por ello, es imprescindible desinfectar el agua que se va a utilizar para el consumo humano.

10.6. ALGUNOS FENÓMENOS PRODUCIDOS POR LA CONTAMINACIÓN DEL AGUA

10.6.1. Eutrofización

El término **eutrofización** deriva del griego; significa «bien alimentado» y describe la condición de lagos y reservas de agua con un excesivo crecimiento de algas, lo que puede provocar un severo deterioro de la vida acuática (ver tema 5). Los nutrientes que van incorporados en las aguas residuales llegan al lago y se empieza a acumular una gran cantidad de biomasa de plantas por fotosíntesis, lo que hace descender la biomasa animal ya que va muriendo y se va depositando en el fondo del lago y se va pudriendo reciclando a su vez nutrientes como fósforo, nitrógeno y potasio. Si el lago no es demasiado profundo las raíces de las plantas empiezan a crecer acelerando la acumulación de materia sólida convirtiéndose en una pradera o un bosque. Dependiendo de la extensión del lago y de los contaminantes vertidos en él, este proceso puede tardar pocos o muchos años. También puede ocurrir una eutrofización natural. Según el tipo de algas los nutrientes restrictivos para frenar la eutrofización son el carbono, el fosfato y el nitrato.

Hoy en día se está tomando en consideración prohibir los fosfatos de los detergentes o bien eliminar el fósforo en las aguas de vertidos. Es bien sabido que los cultivos agrícolas requieren un aporte de fosfatos para su crecimiento, y es un bien que algún día podría ser escaso como consecuencia de su utilización en otros menesteres como es el caso de su empleo en detergentes, ya que en estos se utiliza para blanquear.

10.6.2. Aumento de la acidez y salinidad

Los organismos que viven en el agua están adaptados sólo entre ciertos rangos de acidez y salinidad. Así, por ejemplo, un pez de agua dulce moriría en el océano por efecto osmótico y lo mismo ocurriría a la inversa con un pez de agua salada porque no están adaptados a todo tipo de medios. La acidez y la salinidad del agua pueden ser incrementadas por un gran número de actividades humanas. La alcalinidad del agua no está tan relacionada con la actividad del hombre sino más bien por el tipo de suelos por los que transcurre, aunque la actividad humana puede en ciertas ocasiones cambiar la geografía del terreno.

La fuente más común de contaminantes ácidos proviene del drenaje de las minas de carbón abandonadas y de la lluvia ácida. Se ha llegado a encontrar en zonas próximas a las minas un pH por debajo de 3. En ellas

los sulfuros de hierro o piritas se oxidan a ácido sulfúrico y éste se disuelve en el agua al pasar por las minas y así, a su vez, el agua ácida disuelve los minerales. A esta disolución ácida que contiene minerales disueltos se conoce con el nombre de **drenaje ácido de minas**, y cuando penetra en una vía acuática provoca su contaminación.

Las industrias contribuyen al aumento de acidez contaminando el aire con óxidos de azufre y nitrógeno que se convierten en ácidos y pasan a las aguas naturales como **lluvia ácida**. Es evidente que el agua que se evapora, bien sea del océano o de zonas terrestres, vuelve en forma de lluvia. El agua de la lluvia disuelve y reacciona o arrastra los compuestos presentes en la atmósfera y, por lo tanto, la lluvia no es agua pura sino una solución de compuestos. Por término medio el pH de la lluvia es de aproximadamente 5,7, como se ha visto en el Tema 4, es decir, ligeramente ácida debido al CO_2 presente en la atmósfera (Tema 9). En zonas industrializadas se ha detectado un aumento de acidez con un pH entre 3 y 5.

La **salinidad** se aumenta por múltiples causas procedentes de desechos humanos. Un ejemplo se puede encontrar en el desecho de pilas incontrolado y también, por ejemplo, en las filtraciones de fertilizantes en zonas con un gran exceso de cultivos. Los fertilizantes suelen llevar iones de sodio, magnesio y calcio, y en verano se evapora el agua de los cultivos dejando áreas muy salinas en las cuales no pueden crecer las plantas y por esta causa se pueden perder muchas cosechas. Un claro ejemplo del efecto del aumento se salinidad está en el Mar Muerto cuyo nombre ilustra claramente la ausencia de cualquier organismo vivo, siendo su salinidad de 300 g/L.



Mar Muerto (Jordania).

10.7. PARÁMETROS INDICADORES DE CONTAMINACIÓN DEL AGUA

Para estudiar la calidad de las aguas según sea su destino es necesario analizar diferentes parámetros que pueden ser de carácter físico-químico, como la temperatura, turbidez, características organolépticas (que se aprecian por los sentidos, como el olor, sabor, textura, etc.) y conductividad; de carácter químico, como la salinidad o dureza, el pH que mide su acidez o alcalinidad, el oxígeno disuelto, y medidores de la materia orgánica (DBO, DQO) y de materia inorgánica; de carácter radiactivo, como medidas de elementos individuales o radiación α y β totales; de carácter microbiológico que miden la presencia de bacterias, virus hongos o algas, etc.

10.7.1. Demanda bioquímica de oxígeno (DBO)

La **demanda bioquímica de oxígeno** (**DBO**) es una medida cuantitativa del nivel de los desechos orgánicos del agua que requieren oxígeno para su degradación. La DBO se expresa casi siempre en partes por millón (ppm = 1 mg/L) de oxígeno y se determina midiendo la reducción, en un período de cinco días (DBO_5), del oxígeno que se consume en la muestra de agua mantenida a 20 °C y a pH neutro. El agua con una alta DBO indica que posee gran contaminación orgánica. Se considera contaminada cuando es superior a 5 ppm. El **agua potable** tiene normalmente una DBO de 0,75 a 1,5 ppm de oxígeno.

10.7.2. Demanda química de oxígeno (DQO)

La **demanda química de oxígeno** (**DQO**) mide la cantidad de materia contenida en el agua que es susceptible de oxidación química. En esta medida el oxidante es un agente químico como el dicromato potásico o el permanganato potásico en medio ácido. Es una oxidación rápida y da idea de la cantidad de sustancias orgánicas e inorgánicas, susceptibles de oxidación que existen en el agua. El resultado se expresa también en mg/L o ppm de O_2, y representa **la cantidad de oxígeno equivalente al oxidante químico** utilizado en la determinación (ver Ejercicio 5).

El dicromato sódico, $Na_2Cr_2O_7$, o el potásico, $K_2Cr_2O_7$, se disuelven en ácido sulfúrico, resultando unos poderosos agentes oxidantes. La reacción para oxidar la materia orgánica es la siguiente:



$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Si se hubiese utilizado oxígeno para la oxidación, la reacción sería la siguiente:



$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$$

Por definición el número de equivalentes del dicromato y del oxígeno es el mismo, aunque el número de moles que la muestra hubiera consumido en este último caso es igual a 6/4 = 1,5 veces el número de moles de dicromato, puesto que este último requiere 6 electrones mientras que el oxígeno acepta sólo 4 electrones.

La relación entre la DBO_5/DQO da una idea de la naturaleza de los contaminantes orgánicos existentes en el agua. Por ejemplo: $DBO_5/DQO < 0{,}2$ indica la presencia de contaminantes de naturaleza orgánica no biodegradable y $DBO_5/DQO > 0{,}6$ indica la presencia de contaminantes orgánicos biodegradables. La DQO de las aguas superficiales destinadas al abastecimiento debe ser menor de 30 mg/L, y en las aguas potables la DQO tendrá que estar por debajo de 5 ppm o mg/L de O_2.

10.8. TRATAMIENTO DEL AGUA

El tratamiento de purificación del agua puede llevarse a cabo, principalmente, con vistas a:

- El consumo doméstico.
- Aplicaciones industriales.
- Reciclar o desechar aguas residuales.

El tipo y grado de tratamiento va a depender tanto de la procedencia como del uso que se le vaya a dar.

El agua para uso doméstico debe ser completamente desinfectada para eliminar los microorganismos causantes de enfermedades y debe contener ciertos niveles de sales minerales. En la Figura 10.11 se ilustra esquemáticamente el proceso de tratamiento del agua llevado a cabo en una planta potabilizadora de un municipio.

El agua almacenada procedente de ríos, manantiales u otras fuentes está contaminada por bacterias, lodos, minerales disueltos, etc. El primer paso es airearla para eliminar los compuestos volátiles, como el ácido sulfhídrico, dióxido de carbono, metano o sustancias olorosas, y por otro lado oxidar el hierro (II) soluble a hierro (III) insoluble. Después se adi-

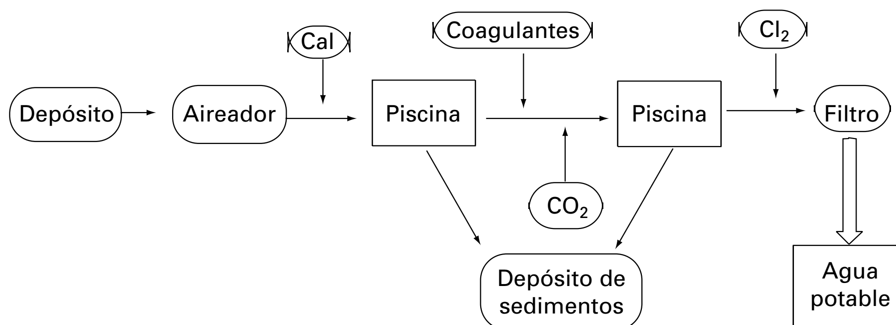


FIGURA 10.11. Planta de tratamiento de agua en un municipio.

ciona cal, en forma de CaO o $Ca(OH)_2$ para elevar el pH y de esa forma precipitar los iones de Ca^{2+} y Mg^{2+} en la primera piscina. Otros compuestos permanecen en suspensión y para decantarlos se requiere la ayuda de coagulantes, con lo que se consigue que sedimenten este tipo de sustancias. A su vez se añade CO_2 para bajar el pH demasiado básico por la cal. El agua, por último se clora, se filtra y se distribuye como agua potable.

El tratamiento del agua para uso industrial será diferente según la utilidad que se le vaya a dar. No es lo mismo que se vaya a utilizar para el enfriamiento de una máquina, por ejemplo, que si se va a utilizar en el procesado de alimentos. En el primer caso requerirá eliminar ciertas sustancias corrosivas, mientras que en el segundo tendrá que tratarse para que esté libre de patógenos y sustancias tóxicas.

Por otro lado, está el tratamiento de las aguas negras. Cada año se va aumentando el volumen de desechos de aguas negras procedentes del uso doméstico, de la industria y de la agricultura. Estos desechos tienen altos niveles de DBO y contienen compuestos químicos tóxicos. En las ciudades bien urbanizadas las aguas negras son tratadas antes de liberarlas a las aguas ambientales, pero desgraciadamente esto no ocurre en todas las ciudades del mundo. Su tratamiento tiene como objetivo principal la reducción de la DBO. Existen tres tratamientos potenciales de aguas negras domésticas: primario, secundario y terciario. Este último prácticamente no se emplea en el tratamiento de aguas negras domésticas puesto que es muy costoso e incluso en muchos casos el tratamiento secundario no se lleva a efecto por el mismo motivo.

El **tratamiento primario** tiene como objetivo principal rebajar la DBO, y se consigue mediante procesos físicos consistentes en hacer pasar las aguas negras primero por una criba de barras (cribado) para separar los objetos grandes. A veces en esta etapa hay trituradoras (molienda). A con-

tinuación pasan a la zona de tratamiento en la cual se van sedimentando materiales pesados y arena (desarenado), y pasan de nuevo a otro tanque en el que los sólidos suspendidos, tales como lodos, sedimentan, y las grasas y los aceites quedan flotando en la parte superior en forma de espuma. El agua que queda entre el lodo y la espuma es la que se libera al ambiente o bien pasa a sufrir un tratamiento secundario. Los sólidos sedimentados son lo que constituyen los fangos brutos y hay que estabilizarlos por digestión anaerobia o aerobia y secarlos para ubicarlos en lugares adecuados, al igual que los fangos que se obtienen después del tratamiento secundario. Este es el problema más difícil de resolver.

El **tratamiento secundario** tiene el mismo objetivo que el anterior, es decir, rebajar la DBO y también la DQO del agua residual, lo que se consigue mediante procesos biológicos. El tipo más común de tratamiento secundario es el de los lodos activados. Las aguas negras fluyen del tratamiento primario a un tanque de aireación en donde se hace pasar aire y esto propicia un rápido cultivo de bacterias y otros microorganismos, los cuales descomponen los desechos orgánicos. Los sólidos suspendidos mezclados con las bacterias forman un lodo que se denomina lodo activado. Otro método utiliza un filtro percolador el cual consiste en hacer pasar el agua por un lecho de piedras y allí entra en contacto con las bacterias que descomponen los contaminantes orgánicos. Las aguas procedentes de los tratamientos anteriores pasan a otro tanque en el que se depositan los lodos activados. La eliminación de estos lodos constituye un problema muy importante junto con el del tratamiento primario precedente. A veces, parte se reutiliza como fertilizante pero la mayor parte se deposita en tierra. El agua procedente del tratamiento secundario tiene una DBO de aproximadamente un 90% más bajo del que tenía antes de los tratamientos, y casi siempre se acostumbra a someter el agua de desecho a un tratamiento de cloración antes de liberarla al medio ambiente.

El **tratamiento terciario** es el que se aplica a las aguas que han sido sometidas a los tratamientos primarios y secundarios, y tiene como objetivo el que el agua sea tan pura como sea posible antes de devolverla al medio ambiente, por tanto, trata de eliminar contaminantes orgánicos, así como iones fosfato, nitrato y cualquier exceso de sales minerales. Cabe citar los siguientes: electrodiálisis, eliminación de nutrientes, adsorción de carbono, ósmosis inversa, intercambio iónico, oxidación-reducción, neutralización y precipitación etc. El tratamiento terciario no se utiliza con frecuencia aunque sí está en fase de experimentación, ya que son tratamientos excesivamente caros.

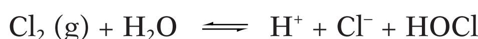
Las aguas residuales procedentes de la industria requieren tratamientos específicos dependiendo de su naturaleza, como puede ser que lleven

incluidos biocidas (productos que destruyen organismos vivos) o que tengan un pH demasiado elevado, etc. Después del tratamiento adecuado, si fuese necesario, pasan a juntarse con las aguas negras de uso doméstico.

Existe también la purificación natural del agua a través del suelo. El suelo puede ser visto como un filtro natural de desechos. La mayoría de la materia orgánica es degradada en el suelo, y en principio el suelo constituye un excelente sistema de tratamiento tanto primario como secundario y terciario. El suelo tiene propiedades físicas, químicas y biológicas que permiten la destoxificación, la biodegradación, la descomposición química y la fijación física y química de las aguas residuales. Las aguas residuales portan muchos nutrientes, como fósforo, nitrógeno o potasio, así como trazas de elementos y vitaminas, que generalmente se utilizan en los fertilizantes. De hecho en la antigua civilización china se utilizaban los desechos orgánicos humanos, para incrementar la fertilidad del suelo y es una práctica que se continua hoy en día.

10.9. DESINFECCIÓN Y DESALINIZACIÓN DEL AGUA

El cloro es el desinfectante más común empleado para destruir las bacterias presentes en el agua. Cuando el cloro se adiciona al agua sufre una autoxidación-reducción rápidamente según la ecuación siguiente:

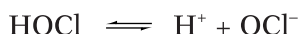


$$Cl_2\,(g) + H_2O \rightleftharpoons H^+ + Cl^- + HOCl$$

Dicha reacción tiene la siguiente constante de equilibrio:

$$K = \frac{[H^+][Cl^-][HOCl]}{[Cl_2]} = 4{,}5 \times 10^{-4}$$

El ácido hipocloroso, HOCl, es un ácido débil que se disocia de acuerdo con la reacción:

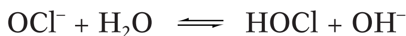


$$HOCl \rightleftharpoons H^+ + OCl^-$$

cuya constante de disociación es de $2{,}7 \times 10^{-8}$. El ion hipoclorito tiene menos capacidad de penetración en las bacterias, por lo que si aumenta demasiado el pH se produce la ionización del ácido hipocloroso y se pierde efectividad.

A veces se sustituye el cloro gas por sales del ácido hipocloroso, ya que son más seguras y más manejables que el cloro gas. El hipoclorito cálci-

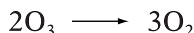
co, $Ca(OCl)_2$ es muy utilizado en piscinas, por ejemplo. En agua tiene lugar una reacción ácido-base que convierte el OCl^- en HOCl.



$$OCl^- + H_2O \rightleftharpoons HOCl + OH^-$$

También el ácido clorhídrico, HCl, es muy efectivo para destruir bacterias.

Aparte de otros derivados clorados, se utiliza el ozono, O_3, para estos fines ya que presenta la ventaja de ser más destructivo para los virus. Desafortunadamente la solubilidad del ozono en agua es baja, lo que limita su poder desinfectante y, por otro lado, el ozono se disocia de la siguiente manera:



$$2O_3 \longrightarrow 3O_2$$

Para el consumo humano una técnica de gran importancia es la **desalinización** de agua de mar, y es una técnica que cada vez se está perfeccionando más, ya que el mar es una fuente muy importante de agua.

La conversión del agua de mar en agua dulce no es una idea nueva. La destilación, el método básico para hacerlo, se practica desde hace 2000 años, particularmente por los marinos. El hombre primitivo hizo otro tanto, aunque procedía a la evaporación del agua para obtener sal. Hoy en día, tanto desde el punto de vista geográfico como económico, sólo en situaciones especiales se ha justificado la instalación de grandes plantas para desalar el agua de mar. Hay que destacar que España es la primera potencia en tecnología de desalinización.

Los principales procedimientos para **desalar** el agua de mar son: destilación, procesos a través de membranas y congelación. Los procesos más extendidos son los que emplean sistemas de membrana selectivas, la electrodiálisis y la ósmosis inversa. El primero de los métodos consiste en instalar unas membranas permeables selectivas, catiónicas y aniónicas, bajo el efecto de una corriente eléctrica a través de las cuales se hace atravesar el caudal de agua a tratar. Por efecto dieléctrico, los iones y cationes quedarán atraídos por uno de los electrodos existentes liberando el agua de las sales. El proceso de ósmosis inversa, de principios similares al anterior, es uno de los más extendidos hoy en día, principalmente por los altos rendimientos obtenidos, aunque no se entre aquí en detalle. Existen firmas comerciales que ofrecen equipos con rendimientos, en la eliminación de sales, superiores al 99,5%. El problema que plantean las desaladoras es que son grandes consumidoras de energía y, por tanto, emiten a la atmósfera grandes cantidades de CO_2, además de los vertidos de salmuera al mar.

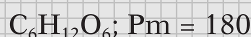
10.10. RECICLADO Y REUTILIZACIÓN DEL AGUA

La **reutilización** y el **reciclado** del agua están siendo aplicadas con más frecuencia debido a que cada vez es mayor la demanda que la provisión de la misma y porque cada vez los procesos de tratamientos de agua son mejores. Ahora bien, no es lo mismo reciclado que reutilización. La reutilización ocurre cuando un usuario, por ejemplo, la vierte a un río y es utilizada de nuevo por otro. Sin embargo el reciclado tiene un uso interno, como, por ejemplo, en una planta donde se utiliza vapor de agua y ésta se condensa para volver a convertirla en vapor.

El agua se recicla o se reutiliza para muchos usos posteriores, por ejemplo, en irrigaciones de campos, tanto sean de cosechas o para que crezca la hierba, en procesos industriales para refrigeración, y por último para recargar aguas subterráneas o acuíferos, donde el agua sufre procesos de absorciones químicas y biodegradaciones, con lo cual se purifica y puede ser de nuevo utilizada. La reutilización del agua no se da con frecuencia para el agua potable.

Ejercicios de autocomprobación

1. En una muestra de agua residual de una bodega se ha determinado que contiene 0,1 moles por litro de ácido acético. Sabiendo que la constante de disociación del ácido es $K_a = 1{,}8 \times 10^{-5}$, calcular el pH de la muestra.
2. Calcular la dureza de un agua con una concentración de $1{,}4 \times 10^{-4}$ M en Ca^{2+} (Pm de $CaCO_3$ = 100,09).
3. Confirmar por cálculo el valor de 8,7 mg/L de la solubilidad del oxígeno en agua a 25 °C, sabiendo que la K_H para el oxígeno a 25 °C es $1{,}3 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} atm^{-1} y la presión parcial de oxígeno en aire seco, P_{O_2}, es 0,21 atm.
4. ¿Cuál sería la DBO (demanda bioquímica de oxígeno) de un agua residual que contiene 100 mg de glucosa por litro?



$C_6H_{12}O_6$; Pm = 180

5. Una muestra de 25 mL de agua de un estanque se valoró con una disolución de $Na_2Cr_2O_7$ 0,001 N, necesitando 40 mL para ultimar la valoración. Calcular la DQO (demanda química de oxígeno) de la muestra.

Soluciones a los ejercicios de autocomprobación

1. El equilibrio será el siguiente:



$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

$$K_a = \frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}$$

puesto que

$$[H^+] = [CH_3COO^-] \ ; \ [CH_3COOH] = 0{,}1 - [H^+]$$

resulta:

$$1{,}8 \times 10^{-5} = \frac{[H^+]^2}{0{,}1 - [H^+]};$$

se puede despreciar $[H^+]$ frente a 0,1, con lo que se obtiene:

$$[H^+]^2 = 0{,}1 \times 1{,}8 \times 10^{-5} = 1{,}8 \times 10^{-6}$$

de donde:

$$[H^+] = \sqrt{1{,}8 \times 10^{-6}} = 1{,}31 \times 10^{-3} \text{ moles/litro}$$

Luego:

$$pH = -\log(1{,}31 \times 10^{-3}) = 3 - \log 1{,}34 = 3 - 0{,}13 = 2{,}87$$

pH = 2,87

2. El ion calcio proviene de la disociación de $CaCO_3$ en agua:



$$CaCO_3 + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-} + Ca^{2+}$$

La dureza se expresa en ppm de $CaCO_3$, o lo que es lo mismo en mg de $CaCO_3$/L de agua.

Si 1 mol de Ca^{2+} procede de 1 mol de $CaCO_3$, $1{,}4 \times 10^{-4}$ moles de Ca^{2+} procederán de $1{,}4 \times 10^{-4}$ moles de $CaCO_3$

En 1 mol de $CaCO_3$ hay 100,09 g de $CaCO_3$, en $1,4 \times 10^{-4}$ moles habrá $140,1 \times 10^{-4}$ g ⇒

Dureza = 14,01 mg/L = 14 ppm de $CaCO_3$

3. La concentración de oxígeno disuelto en agua es pequeña a causa de su baja solubilidad.

Para la reacción:



$$O_2(g) \rightleftharpoons O_2(ac)$$

la constante de equilibrio que debe considerarse es la constante de la ley de Henry, K_H (ver Tema 2), que para el oxígeno a 25 ºC es $1,3 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} atm^{-1}; y la presión parcial del oxígeno, P_{O_2}, es 0,21 atmósferas.

$$K_H = [O_2(ac)]/P_{O_2} = 1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$$

luego

$$[O_2(ac)] = 1,3 \times 10^{-3} \times 0,21 = 2,73 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

por tanto,

$$\text{g/L de } O_2 = 2,73 \times 10^{-4} \times 32 \text{ (Pm } O_2) = $$
$$= 8,7 \times 10^{-3} \text{ g/L} = 8,7 \text{ mg/L} \Rightarrow$$

Solubilidad = 8,7 ppm

4. Reacción de biodegradación:



$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O$$

Si 180 g de glucosa requieren 6 × 32 g de O_2, 0,100 g requerirán 0,1067 g de O_2 ⇒

DBO = 106,7 mg de O_2 /L

5. El número de equivalentes de dicromato utilizados en la valoración de la muestra es igual al número de equivalentes de oxígeno.

Nº de equivalentes de oxígeno =

$$= 0{,}001 \times \frac{40\ \text{mL}}{1.000\ \text{mL}} = 4 \times 10^{-5}$$

$$\text{Como n}^{\circ}\text{de equivalentes} = \frac{\text{masa en gramos}}{\text{peso equivalente}};$$

masa en gramos = $4 \times 10^{-5} \times 8 = 3{,}2 \times 10^{-4}$ g de oxígeno.

Como el volumen de la muestra era de 25 mL, los gramos totales por litro serán:

$$3{,}2 \times 10^{-4} \times \frac{1.000\ \text{mL}}{25\ \text{mL}} = \mathbf{12{,}8 \times 10^{-3}\ g\ de\ O_2/L}$$

por tanto,

DQO = 12,8 mg/L

Tema 11
QUÍMICA DEL SUELO

Dionisia Sanz del Castillo



Suelo utilizado para el cultivo intensivo de arroz (Bali)

SUMARIO

OBJETIVOS

1. Establecer las causas de la fragilidad del suelo debidas a su composición química y a la actividad humana.

2. Predecir la alteración de los ciclos biológicos de los principales elementos presentes en la Naturaleza.

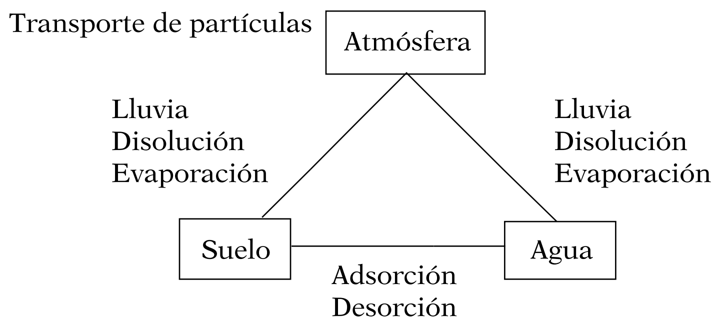
3. Clasificar los diferentes tipos de residuos y establecer métodos para su eliminación.

4. Evaluar los problemas y aplicaciones de los «contaminantes» de los suelos.

5. Conocer alguna técnica de depuración de suelos.

11.1. INTRODUCCIÓN

El **suelo** representa el sustrato para la vida de las plantas y de los animales, ya que se encuentra en la zona de contacto entre la atmósfera y la litosfera donde tienen lugar intercambios de energía y materia, siendo la edafología la ciencia que estudia el suelo.



El suelo es un producto de degradación de la roca madre y de las sustancias orgánicas que se depositan en él, es decir, está formado por partículas minerales y por sustancias orgánicas. Los fenómenos que determinan la alteración de las rocas son de origen físico (hielo, temperatura, aire, acción mecánica de las raíces y los animales) y químicos, siendo el factor químico más importante la acción solubilizante del agua, que depende de la temperatura y de la presencia de gases disueltos, que da lugar a reacciones de hidrólisis, hidratación y oxidación.

La circulación del agua por el suelo permite la migración de las sales solubles y las partículas coloidales que lo forman. Si la circulación es descendente se produce la **lixiviación** (las sales pasan a capas inferiores) y si por el contrario la circulación es ascendente se produce la **salinización** (las sales suben a la superficie arrastradas por el agua, la cual se evapora posteriormente).

El agua y el aire tienen una composición relativamente homogénea y definida, lo que no ocurre con el suelo que es un sistema complejo de compuestos minerales y orgánicos sometido a continuos procesos dinámicos. Presenta así unas propiedades físicas (fundamentalmente la estructura porosa), químicas (debido a la presencia de superficies de gran reactividad) y biológicas (alta actividad metabólica), que le hacen ser un sistema clave en el control de los ciclos geoquímicos superficiales, capaz de realizar funciones de filtración, descomposición, neutralización o inactivación, almacenamiento y regulación de la concentración en disolución, y de la movilidad de un gran número de sustancias, por lo que sirve de barrera protectora a otros medios más sensibles como los hidrológicos o los biológicos.

El suelo está constituido por partículas inorgánicas de diferente tamaño como son grava, arena (2 mm-200 μm), limo (20 μm-2 μm) y arcilla (<2 μm), que determinan su capacidad para almacenar agua. La fase gaseosa (O_2, CO_2 y N_2) se sitúa en los poros del suelo junto con la fase líquida (denominada «solución del suelo»); por lo que la fase líquida y gaseosa están en mutua competencia, variando sus contenidos a lo largo del año. También tiene constituyentes orgánicos, que son un conjunto complejo de sustancias formadas por residuos vegetales y animales, junto a cantidades variables de materia orgánica amorfa y microorganismos que se denomina **humus**, sometidos a procesos constantes de transformación. La fracción orgánica representa entre 2-5% del suelo superficial en regiones húmedas, pero en zonas áridas puede ser menor del 0,5 % y en turbas llega al 95%.

El suelo es un recurso natural que necesita de un período de tiempo muy grande para su formación. Si bien en un principio se le consideró como un recurso natural renovable, esta lentitud en su formación hace que hoy en día se haya pasado a considerarlo como un recurso no renovable. Cuando un suelo se utiliza de modo irracional, adquieren preponderancia una serie de procesos que conducen a su degradación.

Existen muchos procesos de degradación del suelo, frecuentemente interactuantes, que se pueden agrupar en seis categorías: erosión (mecánica, hídrica y eólica), acidificación, salinización o alcalinización, degradación física, degradación química y degradación biológica.

11.2. COMPUESTOS QUÍMICOS MÁS ABUNDANTES EN LA CORTEZA TERRESTRE

El suelo presenta una composición extremadamente compleja y variable de unas zonas a otras, en la que destaca la presencia de componentes muy activos que constituyen las fracciones fluidas, gases y disoluciones del suelo, y las coloidales, humus y arcillas que, junto con el elevado número y variedad de microorganismos presentes, explican la rápida capacidad de respuesta de los suelos frente a modificaciones del medio.

A pesar de la complejidad de la composición de los suelos, la capa más externa de la Tierra, que constituye el suelo, contiene un número reducido de elementos (Tabla 11.1).

TABLA 11.1. Porcentaje de los elementos más bundantes en la corteza terrestre

Elemento	% en masa	Tipos de compuestos
Oxígeno (O)	45,50	Sílice, silicatos y óxidos
Silicio (Si)	25,80	Sílice y silicatos
Aluminio (Al)	7,57	Aluminosilicatos
Hierro (Fe)	4,70	Óxidos
Calcio (Ca)	3,38	Carbonatos, sulfatos y silicatos
Sodio (Na)	2,63	Cloruros y silicatos
Potasio (K)	2,41	Cloruros y silicatos
Magnesio (Mg)	1,95	Carbonatos y sulfatos

11.2.1. Silicatos y aluminosilicatos

Los minerales más abundantes son los silicatos y aluminosilicatos, en los que la unidad básica es la estructura tetraédrica de SiO_4^{4-} (Fig. 11.1) y que se pueden presentar aislados o en estructuras poliméricas, compartiendo los átomos de oxígeno y silicio, y formando estructuras en cadena, láminas y redes tridimensionales. La carga negativa de las redes de silicatos está compensada con cationes como H^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Fe^{3+}, etc.

El ejemplo más sencillo de compuestos con silicio es la sílice (SiO_2) siendo la forma más frecuente el cuarzo, que es el componente mayoritario del granito y de la arena.

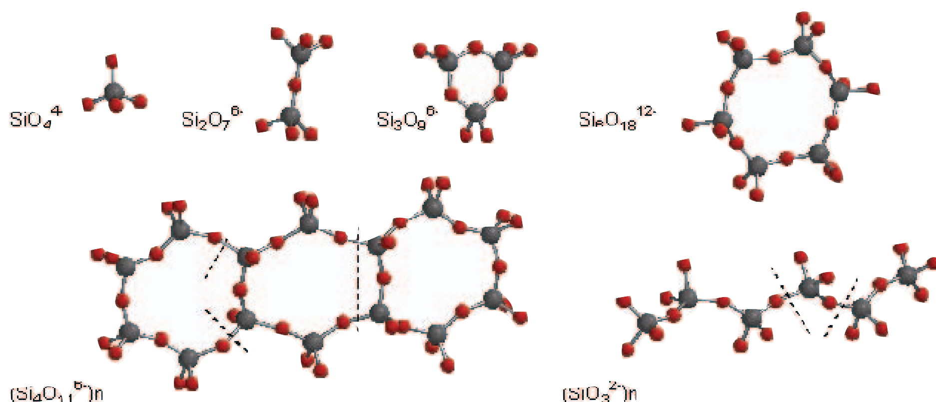


FIGURA 11.1. Estructuras de silicatos.

Los aluminosilicatos son derivados de los silicatos en los que alguno de los iones Si^{4+} se sustituye por un Al^{3+}. Estos compuestos generan más carga negativa y necesitan más cationes para neutralizar la carga. Ejemplos de aluminosilicatos son los feldespatos y las zeolitas.

11.2.2. Minerales no silíceos

El mineral más abundante es el carbonato cálcico ($CaCO_3$), compuesto poco soluble en agua, pero que en presencia de CO_2 se disuelve debido a la formación de bicarbonato cálcico que es soluble:



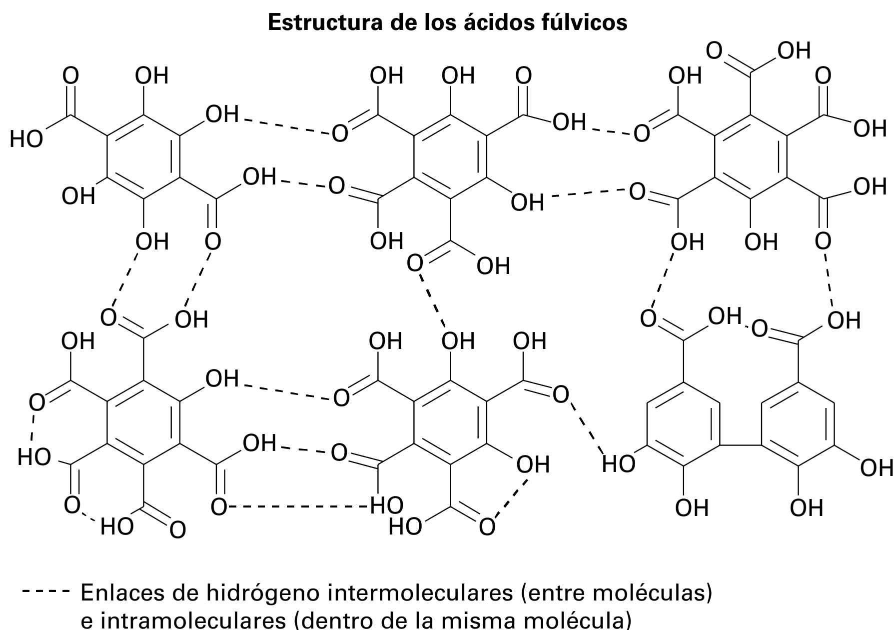
$$CaCO_3\ (s) + CO_2\ (g) + H_2O\ (l) \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2\ (ac)$$

La formación de estalactitas y estalagmitas en las grutas se debe a un proceso inverso al anterior. Cuando el agua que lleva disuelto el bicarbonato llega al techo de una gruta, el agua se va evaporando lentamente y parte de CO_2 se escapa de la disolución formando nuevamente carbonato cálcico que precipita (ver Tema 5).

Otros compuestos muy abundantes son los óxidos, principalmente los de hierro que dan la típica coloración ocre o rojiza, en función de su estado de oxidación, y en menor proporción los óxidos de magnesio, titanio, aluminio y cinc.

11.2.3. Fracción orgánica

La fracción orgánica, aunque representa un porcentaje pequeño, es de vital importancia para la fertilidad de las plantas. Procede principalmente de los residuos vegetales en diferentes grados de descomposición y se denomina humus. Está formada fundamentalmente por ácidos húmicos y ácidos fúlvicos (Fig. 11.2), sustancias poliméricas que contienen nume-



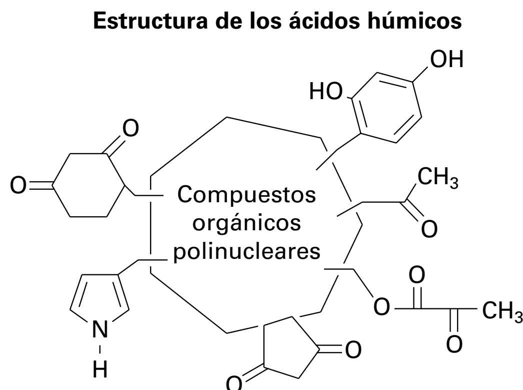


FIGURA 11.2. Estructuras de ácidos fúlvicos y húmicos.

rosos grupos hidroxilo (OH), ácido (COOH), amino (NH_2), ceto (CO) y mercapto (SH) que les permite formar enlaces de hidrógeno y ser capaces de incluir dentro de su estructura moléculas de agua, regulando así el grado de humedad del suelo. Actúan como sistema tampón en la regulación del pH mejorando la estructura de los suelos.

Los ácidos húmicos suelen estar asociados a moléculas de azúcar, polisacáridos, aminoácidos y proteínas, por lo que la estructura es difícil de determinar, ya que cambia con los procesos biológicos que tienen lugar en los suelos.

11.3. ACIDIFICACIÓN DE SUELOS

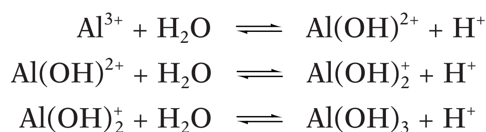
Normalmente, el pH óptimo que debe tener un suelo para que sea fértil se sitúa entre 6 y 7. Este intervalo de pH es el más adecuado para el crecimiento de las plantas, puesto que es cuando los nutrientes (Ca, Mg y P) están a las concentraciones aptas para ser asimilados.

Los suelos de regiones caracterizadas por soportar abundantes lluvias, son susceptibles de acidificarse, puesto que se produce una fuerte lixiviación que elimina los aniones básicos de los horizontes del suelo. Por el contrario, en suelos áridos la lixiviación es muy baja y, además, existe una elevada evaporación que provoca la ascensión de las sustancias disueltas, produciendo depósitos salinos que se acumulan en las capas superficiales. Ello da lugar a la salinización del suelo y a incrementos en el pH.

Las causas principales de acidificación de un suelo son: precipitaciones ácidas, adiciones de materia orgánica a partir de residuos vegetales, utilización de fertilizantes, oxidación de la pirita en suelos piríticos, disolución del CO_2 y asimilación de nutrientes por las plantas.

La acidificación de la disolución que penetra el suelo, produce cambios en su composición, reaccionando en primer lugar los carbonatos ($CaCO_3$) para transformarse en bicarbonatos solubles en agua. Cuando no hay carbonatos que neutralicen al ácido, disminuye el pH y se producen intercambios en las partículas edáficas. Por ejemplo, en medios de pH muy bajo el aluminio asociado a las partículas de arcilla se libera (Fig. 11.3).

En la disolución del suelo, el Al^{3+} sufre una reacción de hidrólisis que genera más iones H^+:



$$Al^{3+} + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)^{2+} + H^+$$
$$Al(OH)^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_2^+ + H^+$$
$$Al(OH)_2^+ + H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 + H^+$$

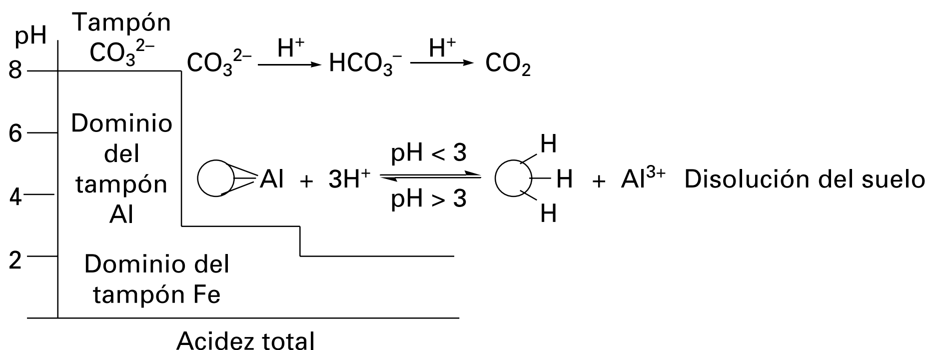


FIGURA 11.3. Sistemas tampón que regulan el pH del suelo.

A pH próximo a 2 son los compuestos de Fe los que reaccionan, esta situación no se suele producir excepto en algún accidente.

Para cuantificar la acidez de un suelo se define la **acidez total** como la cantidad de base fuerte [NaOH o $Ca(OH)_2$] que se necesita para elevar el pH del suelo hasta un valor determinado, que habitualmente es de 8,2. Este pH es próximo al de un suelo que contiene $CaCO_3$ libre, en equilibrio con CO_2 a presión atmosférica.

11.4. SALINIZACIÓN Y ALCALINIZACIÓN

Como ya se ha mencionado anteriormente, la circulación del agua por el suelo permite la migración de las sales solubles. Al proceso de acumulación de sales en los suelos con predominio de Ca y Mg se le denomina **salinización**. Mientras que si es el Na el que predomina, el suelo evoluciona de forma distinta y se produce entonces la **alcalinización.**

En estos procesos, las sales que se suelen acumular formando eflorescencias blancas, son cloruros (NaCl, $MgCl_2$, KCl), sulfatos (Na_2SO_4, $MgSO_4$), y carbonatos ($CaCO_3$, y $MgCO_3$).

El origen de las sales puede ser debido a causas naturales pero también a las acciones humanas, por ejemplo, las actividades agrarias especialmente el riego y el empleo de elevadas cantidades de fertilizantes, las movilizaciones de tierras, que pueden provocar la aparición de rocas salinas en la superficie del terreno, y a la actividad industrial.

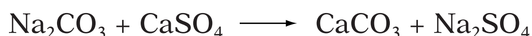
La solubilidad de las sales presentes en el suelo es una propiedad muy importante, pues además de afectar a su movilidad y precipitación, regula su concentración en la solución del suelo.

En la Tabla 11.2 se muestra la solubilidad de las sales más comunes. Los cloruros y nitratos son los más solubles y, en general, los menos solubles son los carbonatos.

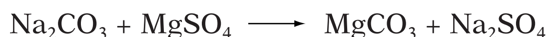
Tabla 11.2. Solubilidad en agua de algunas sales a 20 °C de temperatura

Sal	Solubilidad (g/L)
$CaCO_3$	0,01
$MgCO_3$	0,10
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	2,40
Na_2CO_3	71,00
KNO_3	150,00
$Na_2SO_4 \cdot 7H_20$	195,00
$MgSO_4$	262,00
$Ca(HCO_3)_2$	262,00
$NaCl$	360,00
$MgSO_4 \cdot 7H_20$	710,00
$NaNO_3$	921,00
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	1.670,00
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	2.790,00

La existencia de otras sales solubles en la solución del suelo limita la formación del carbonato y bicarbonato sódico (sales que alcalinizan el suelo) por formación de sales menos solubles como los carbonatos cálcico y magnésico:



$$Na_2CO_3 + CaSO_4 \longrightarrow CaCO_3 + Na_2SO_4$$



$$Na_2CO_3 + MgSO_4 \longrightarrow MgCO_3 + Na_2SO_4$$

El cloruro cálcico, aunque es muy soluble, no es frecuente en suelos salinos debido a la mayor estabilidad de otras sales cálcicas, como los sulfatos o los carbonatos:



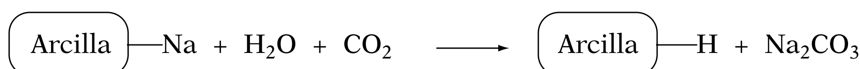
$$CaCl_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O \longrightarrow 2NaCl\ \text{(halita)} + CaSO_4.2H_2O\ \text{(yeso)}$$

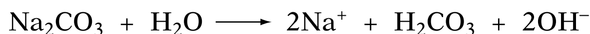


$$CaCl_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow 2NaCl\ \text{(halita)} + CaCO_3\ \text{(calcita)}$$

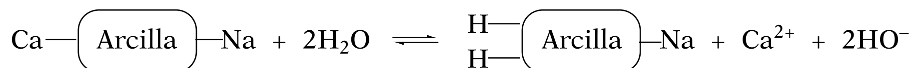
La alcalinización se desarrolla cuando en la solución del suelo existe una concentración elevada de sales sódicas, de tipo carbonato y bicarbonato de sodio, capaces de sufrir hidrólisis alcalina. Junto a estas sales de base fuerte (NaOH) y ácido débil (H_2CO_3), existen importantes cantidades de sales sódicas neutras carentes de propiedades alcalinizantes (principalmente cloruros y sulfatos) y sales de calcio y magnesio.

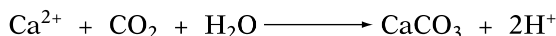
Las arcillas saturadas en Na tienen propiedades particulares; en presencia de agua de lluvia, con CO_2 disuelto, se hidrolizan, liberando Na^+ y OH^-. Como consecuencia el medio se alcaliniza, y se puede llegar a valores de pH superiores a 9.





Si existen iones de calcio, el proceso de alcalinización se neutraliza al formarse carbonato cálcico que es insoluble, este proceso neutraliza los iones OH^- generados en el primer proceso. Es por esta razón que el intercambio de iones Ca^{2+} no altera excesivamente el pH del medio.





Esto no ocurre si el proceso continua, puesto que en el intercambio de los iones Na^+ se liberan iones OH^- que permanecen en disolución al no producir el ion Na^+ reacción ácida.

Los problemas que ocasiona un exceso de sales son diversos: problemas químicos (disminución de la disponibilidad los micronutrientes Fe, P y K, debido a que forman fases sólidas insolubles) y problemas de tipo físico (formación de costras, que bloquean los poros disminuyendo la permeabilidad del suelo).

Por último, hay que indicar que en suelos salinos la planta requiere mayor energía para absorber el agua del suelo a través de las raíces; la mayor concentración de sales en la disolución del suelo respecto a la concentración que tienen en el interior las células vegetales, da lugar a una presión osmótica negativa que la planta debe vencer.

11.5. CICLOS BIOGEOQUÍMICOS DEL NITRÓGENO, FÓSFORO Y AZUFRE

Después del oxígeno, los elementos más importantes para el desarrollo de los organismos vivos son carbono, nitrógeno, fósforo y azufre ya que forman parte de las biomoléculas.

Durante millones de años los ciclos biogeoquímicos se han repetido sin cesar, dando lugar a un equilibrio ecológico que ha condicionado las formas de vida que se conocen actualmente sobre la Tierra. Los ciclos biogeoquímicos están regulados por diversas realimentaciones y en ellos se encuentran implicados el ciclo del agua o los procesos vitales de fotosíntesis y respiración (ver Tema 9).

A partir de la revolución industrial, las actividades humanas relacionadas con el uso de los recursos naturales, han dado lugar a importantes alteraciones del entorno físico y biológico, que ponen en peligro el mantenimiento del equilibrio y la producción sostenida de los ecosistemas naturales. Las actividades humanas tienden a acelerar los ciclos biogeoquímicos poniendo en peligro sus delicados mecanismos de autorregulación.

11.5.1. Ciclo del nitrógeno

El **nitrógeno** es muy común y representa el 78% de la atmósfera (ver Tema 9). Pero casi todo este nitrógeno atmosférico es nitrógeno molecular (N_2), que no puede ser metabolizado como tal por la mayoría de los organismos vivos. Sólo se hace biológicamente activo cuando es «fijado», es decir, incorporado a otras moléculas, principalmente iones amonio, NH_4^+, (adsorbido sobre la superficie de las arcillas) y nitrato, NO_3^- (disuelto en la solución del suelo) (Fig. 11.4). Se estima que anualmente se fijan alrededor de 4.000 millones de toneladas de nitrógeno en todo el planeta. La clave de la parte biológica del ciclo del nitrógeno son ciertas bacterias capaces de fijar el nitrógeno atmosférico, que suelen vivir en el suelo y también el plancton. La asimilación de nitrógeno en procesos biológicos es catalizada por la enzima nitrogenasa, capaz de transformar el nitrógeno molecular en ion amonio (NH_4^+).



$$N_2 + 8H^+ + 6e^- \longrightarrow 2NH_4^+$$

También en el ciclo del nitrógeno interviene el proceso de **amonificación**. Según este proceso, los desechos de animales y los residuos de las plantas se transforman en amoníaco y CO_2.

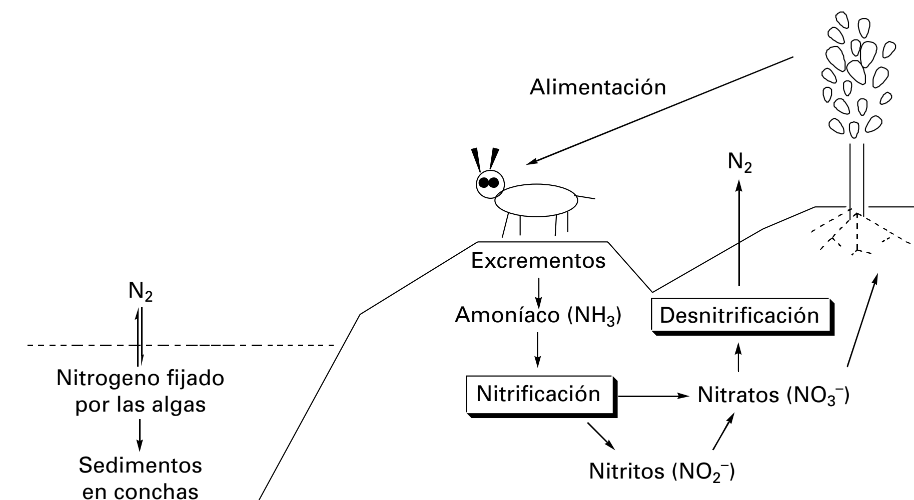
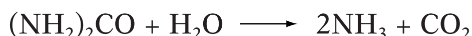


FIGURA 11.4. Ciclo del nitrógeno.

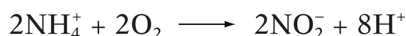


$$(NH_2)_2CO + H_2O \longrightarrow 2NH_3 + CO_2$$

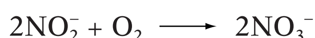


$$R\text{-}NH_2 \longrightarrow NH_3 + R\text{-}OH$$

En el suelo, el ion amonio se oxida por la intervención de bacterias nitrificantes que transforman esta especie química en nitritos y nitratos, dejando el suelo ácido.

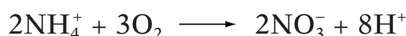


$$2NH_4^+ + 2O_2 \longrightarrow 2NO_2^- + 8H^+$$



$$2NO_2^- + O_2 \longrightarrow 2NO_3^-$$

El proceso global denominado **nitrificación** es:



$$2NH_4^+ + 3O_2 \longrightarrow 2NO_3^- + 8H^+$$

El nitrógeno fijado lo absorben las plantas incorporándose así a la cadena alimentaria, o bien se vuelve a transformar en nitrógeno, cerrándose el ciclo. Este proceso se denomina **desnitrificación** y hay bacterias que catalizan la oxidación de materia orgánica por parte del ion nitrato, con lo que éste a su vez se reduce, ya sea totalmente para dar nitrógeno gas, o bien parcialmente para dar óxidos nitrosos.



$$5C_6H_{12}O_6 + 24NO_3^- \longrightarrow 30CO_2 + 18H_2O + 24OH^- + 12\ \mathbf{N_2} \uparrow$$



$$C_6H_{12}O_6 + 6NO_3^- \longrightarrow 6CO_2 + 3H_2O + 6OH^- + 3\ \mathbf{N_2O} \uparrow$$

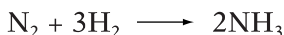
El N_2O es un gas extremadamente estable que se difunde hacia la atmósfera, donde se transforma poco a poco en otros óxidos, como NO y NO_2, con las consecuencias que ello implica.

La contaminación del aire proviene de los óxidos de nitrógeno generados, esencialmente, en la quema de combustibles fósiles, siendo los componentes básicos de la lluvia ácida que afecta al suelo y a las aguas dulces en muchas partes del mundo.

El problema ambiental más importante relativo al ciclo del nitrógeno, es la acumulación de nitratos en el subsuelo que, por lixiviación, se incorporan a las aguas subterráneas o son arrastrados hacia los cauces superficiales. En estos medios los nitratos actúan de nutriente de la vegetación acuática, de tal manera que, si se concentran, puede originarse la **eutrofización** del medio (ver Tema 10). El consumo de agua rica en nitratos puede crear graves problemas de salud, debido a su transformación en nitritos, los cuales a su vez se transforman en ciertos compuestos cancerígenos (nitrosaminas), que afectan al estómago y al hígado.

11.5.2. Uso y abuso de los fertilizantes

Los fertilizantes artificiales son muy sencillos de sintetizar ya que el proceso parte del nitrógeno atmosférico que reacciona con hidrógeno para dar amoníaco.



$$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$$

El amoníaco puede ser aplicado directamente como fertilizante, pero se transforma, con el objeto de que el transporte sea más adecuado, en nitrato de amonio NH_4NO_3, urea $(NH_2)_2CO$, sulfato de amonio $(NH_4)_2SO_4$, fosfato de amonio $(NH_4)_3PO_4$, etc.

Con la utilización de fertilizantes se fija artificialmente gran cantidad de nitrógeno. Las técnicas de bajo coste para sintetizarlos ha conducido a que la práctica totalidad de los suelos de cultivo de los países industrializados estén saturados de más nitrógeno del que pueden asimilar. La mayor parte del nitrógeno procedente de los fertilizantes se libera en el medio ambiente, ya sea directamente, cuando se aplican a los cultivos, o indirectamente, en el estiércol procedente de animales alimentados con cereales.

11.5.3. Ciclo del fósforo

El **fósforo** se encuentra mayoritariamente en los sedimentos oceánicos formando parte de la litosfera. También es un constituyente importante de las biomoléculas y, además, forma parte de las estructuras rígidas, como caparazones y huesos.

Su proceso de liberación es muy lento por depender del ciclo geológico (10^5-10^8 años), razón por la que constituye el principal factor limitante, considerándose por ello un recurso no renovable.

Los fenómenos naturales degradan las rocas fosfatadas liberando fosfatos (PO_4^{3-}), que son arrastrados a los mares donde pueden ser utilizados por la vida marina (algas, peces) o depositarse formando los sedimentos. Las aves marinas se alimentan de peces absorbiendo de esta forma gran cantidad de fosfatos que son eliminados al suelo a través de los excrementos, conectando así el ciclo del fósforo marino y terrestre (Fig. 11.5).

El comportamiento del fósforo depende del pH. La máxima disponibilidad es a un pH alrededor de 6,5 en el que el fosfato se mantiene soluble, y es la situación en la que se puede presentar cierto riesgo de lixiviación. El problema ambiental de los fosfatos, como ocurre con los nitratos, es la eutrofización de las aguas, por abuso de fertilizantes y detergentes con alto contenido de fosfatos.

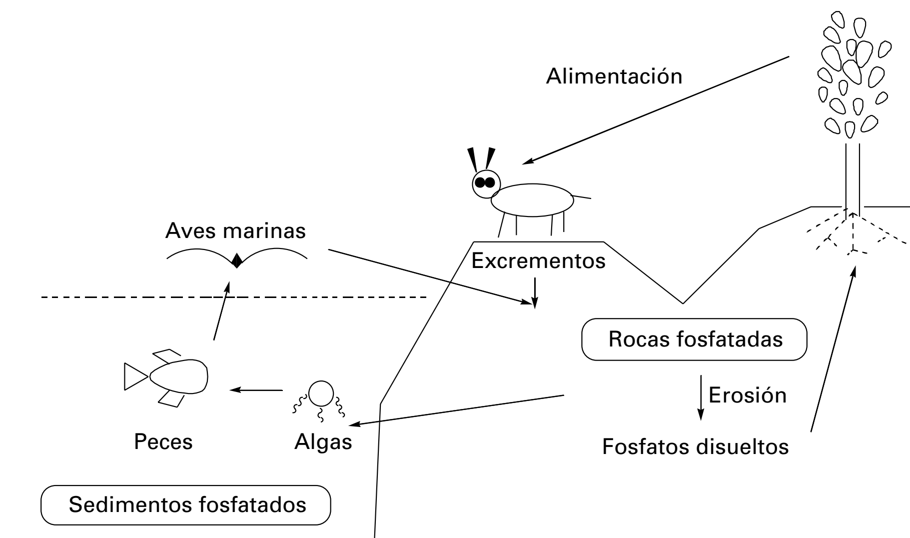


FIGURA 11.5. Ciclo del fósforo.

11.5.4. Ciclo del azufre

El **azufre** se encuentra almacenado principalmente en la hidrosfera en forma de sulfato (SO_4^{2-}). Los sulfatos son abundantes, en general en los suelos, pues aunque se pierdan por lixiviado de las tierras, se reponen por las lluvias de forma natural.

En la biosfera resultan imprescindibles para la síntesis de ciertas moléculas orgánicas. Sólo las plantas, bacterias y hongos son capaces de incorporarlos directamente en forma de SO_4^{2-} para reducirlo en primer lugar a SO_3 y posteriormente a H_2S, utilizable en síntesis vegetal. De esta forma pueden ser transferidos a los demás niveles tróficos. Los seres vivos al morir liberan H_2S a la atmósfera y a otros sistemas terrestres.

En la profundidad de los océanos y lugares pantanosos en ausencia de O_2, el sulfato se reduce a H_2S mediante la acción de bacterias sulfatorreductoras. Durante el proceso se libera oxígeno, que es aprovechado por otros organismos para la respiración. El H_2S así formado puede seguir dos caminos: uno ascendente, hasta alcanzar lugares oxigenados donde se oxida de nuevo a SO_4^{2-} mediante un proceso foto o quimiosintético, en función de la presencia o ausencia de luz, y otro descendente, en el que combinándose con hierro precipita en forma de pirita (FeS).

En la atmósfera el H_2S se oxida formando ácido sulfúrico (H_2SO_4), que actua como núcleo de condensación, favoreciendo las lluvias, que devuelven el azufre al mar o al continente, con lo que el ciclo se cierra.

Los volcanes de forma natural, las industrias y la quema de combustibles fósiles incrementan en la atmósfera la cantidad de SO_2, y, por tanto, la de H_2SO_4, originando el problema de la lluvia ácida.

11.6. DESEQUILIBRIO PLANTEADO POR LOS RESIDUOS

El suelo es el lugar donde van a parar la mayoría de los residuos originados por la actividad del ser humano. Estos se incorporan rápidamente a través de los procesos degradativos. Antiguamente se metabolizaban fácilmente y eran asimilados por la naturaleza, pero a medida que la sociedad ha ido creciendo, industrial y demográficamente, los residuos generados han aumentado considerablemente y son cada vez más peligrosos.

Para nadie es un secreto que a medida que las sociedades desarrolladas mejoran sus niveles de bienestar y riqueza, aumentan el volumen de materiales de todo tipo que destinan al abandono o a la bolsa de basura. Se ha impuesto la cultura «usar y tirar»; se diría que hay una relación

directa entre los niveles de renta y el bienestar de los ciudadanos con la basura que generan. Por poner un ejemplo, sólo en España se recogen miles de toneladas de teléfonos móviles por año.

Las consecuencias de este aumento de residuos son, por una parte la disminución de las materias primas y por otra, los serios problemas ambientales que originan su abandono incontrolado. Actualmente en Europa se generan más de 2000 millones de toneladas de residuos, de los cuales más de 40 millones de toneladas son residuos peligrosos.

11.6.1. Clasificación de los residuos sólidos según su procedencia

Al hablar de residuos sólidos se suele pensar de forma inmediata en las basuras domésticas. Sin embargo, la procedencia y los tipos de residuos pueden ser muy variados y para clasificarlos se puede atender a su procedencia. En la Tabla 11.3 se recogen los diferentes tipos de residuos.

Tabla 11.3. Principales tipos de residuos

Origen	Tipo	Clases	Ejemplos
Agricultura Ganadería Silvicultura	Agrícolas Ganaderos Forestales		Tallos y hojas Estiércol y purines Ramas y virutas
Industria	Industriales	Inertes, asimilables a urbanos Tóxicos y peligrosos	Chatarra, vidrio, arenas Aceites industriales, productos inflamables, explosivos, etc.
Energía	Radiactivos		Restos de minerales de uranio Restos que contienen radionucléidos
Servicios	Sólidos urbanos	Domiciliarios Voluminosos Comerciales Construcción y demolición	Papel, materia orgánica y vidrio Muebles, electrodomésticos, coches, etc. Envases y bolsas Ladrillos, madera, plásticos y estructuras metálicas
	Sanitarios	Asimilables a urbanos Biopeligrosos Químico-sanitarios peligrosos Residuos radiactivos Restos anatómicos	Productos contaminados: jeringuillas, gasas, vendas, etc. Co-60

Las principales fuentes de residuos son la agricultura, las actividades mineras y las zonas urbanas. Los residuos agrarios son los más importantes en términos cuantitativos y los industriales son los que tienen repercusiones más graves sobre el medio ambiente. El papel y los residuos orgánicos constituyen una fracción importante de los residuos urbanos, y los plásticos ocupan un porcentaje cada vez mayor.

11.7. ELIMINACIÓN DE RESIDUOS

11.7.1. Vertederos controlados

El método principal para deshacerse de los residuos sólidos urbanos, consiste en colocarlos en un vertedero, que es un gran agujero o depresión de un terreno, y que una vez lleno se cubre, habitualmente, con suelo o arcilla. A su vez el suelo está protegido por una capa impermeable como se muestra en la Figura 11.6.

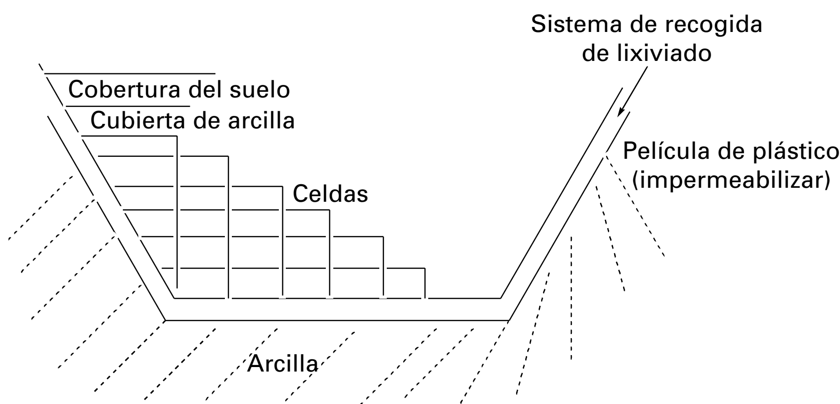


FIGURA 11.6. Esquema de un vertedero.

Los residuos se van descomponiendo en el vertedero, primero aeróbicamente y después anaeróbicamente. El agua que se filtra y los propios líquidos de los residuos percolan a través de las basuras, produciéndose un líquido denominado **lixiviado**, que está compuesto por ácidos orgánicos volátiles, ácidos grasos, bacterias, metales pesados y sales de iones inorgánicos. Por consiguiente, el lixiviado posee una elevada DBO (ver Tema 10). Además, se forma gas metano, CH_4, que se quema a medida que va emanando del vertedero para que no escape a la atmósfera, ya que es un gas de efecto invernadero.

11.7.2. Incineración

La incineración es un método de eliminación de residuos que consiste en un proceso de combustión térmica controlada que provoca una oxidación del carbono y del hidrógeno, presentes en la materia orgánica, obteniéndose principalmente cenizas, CO_2 y H_2O.



$$C_xH_y + (x + y)O_2 \longrightarrow xCO_2 + y/2\ H_2O + \text{cenizas}$$

Con este método se consigue reducir el peso y volumen de las basuras en poco tiempo y espacio. También en el proceso se liberan grandes cantidades de energía que es posible recuperar (valorización energética).

Hay que tener en cuenta que las basuras no sólo se componen de C e H sino que también contienen otros elementos que en el proceso de combustión pueden dar lugar a diferentes clases de sustancias, muchas de ellas contaminantes.

Óxidos de nitrógeno (NO_x) Óxidos de azufre (SO_2)	} Lluvia ácida
Monóxido de carbono Metales pesados volatizados (Cd, Zn, Sb, Ag, In, Sn) Dioxinas y furanos (Tema 12)	} Tóxicos

Debido a ello, la preocupación más importante acerca de la incineración es la contaminación que se genera en el aire, tanto por gases como por partículas. El control de las sustancias tóxicas emitidas puede hacerse aunque no de forma total. Generalmente los controles incluyen un filtro precipitador y también un lavador de gases. Con ello se eliminan algunas partículas y también gases, especialmente los de carácter ácido como HCl y SO_2.

La **valorización energética** es otra alternativa al tratamiento de residuos, como, por ejemplo, los plásticos o la madera y se realiza con aquellos materiales que están muy deteriorados. Representa una incineración, en la que la energía asociada al proceso de combustión es recuperada con fines energéticos, asemejándose de esta forma la planta de incineración a una central térmica.

11.7.3. Compostaje

El compostaje consiste en la degradación bioquímica de la materia orgánica de los residuos, mediante la acción de microorganismos presentes en los mismos (bacterias, hongos), hasta formar un compuesto bioquímicamente estable, denominado *compost*. El producto ya terminado, es un material heterogéneo cuyo contenido en N y C es relativamente bajo, pero tiene otros elementos como P, Ca, Mg o Fe, y que se utiliza para mejorar las propiedades del suelo, y, además, posee propiedades herbicidas.

11.8. CONTAMINACIÓN DEL SUELO

Un **suelo contaminado** es aquel que ha superado su capacidad de amortiguación para una o varias sustancias y, como consecuencia, pasa de actuar como un sistema protector a ser una causa de problemas para el agua, la atmósfera y/o los organismos. Al mismo tiempo se modifican sus equilibrios biogeoquímicos y aparecen cantidades anómalas de determinados componentes que causan cambios en sus propiedades químicas, físicas y biológicas. Estas situaciones pueden producirse por causas naturales o estar provocadas por acciones antropogénicas.

La contaminación del suelo se ha acelerado en el siglo XX, aunque existen diferencias entre los países industrializados y los no industrializados. Los suelos y las aguas subterráneas se contaminan por la acumulación de productos perniciosos. Algunas de las fuentes de contaminación se encuentran en el uso de fertilizantes y pesticidas; la emisión de SO_2, NO_x, hidrocarburos, dioxinas y metales pesados generados por el tráfico de vehículos, por las emisiones industriales y por los procesos de incineración; por la existencia de basureros abandonados sin medidas de seguridad y de vertederos de materiales peligrosos; en los accidentes en que median sustancias tóxicas y en los fangos, cenizas volantes y contaminantes originados en las actividades industriales.

La variedad y cantidad de productos contaminantes de un suelo es prácticamente inabarcable por lo que solo se citan los grupos más característicos y peligrosos de contaminantes químicos:

Contaminantes inorgánicos: Los contaminantes inorgánicos están presentes en el suelo de forma natural pero en concentraciones reguladas por los ciclos biológicos asociadas a cada suelo. La sobresaturación de alguno de ellos hace que se alcancen concentraciones considerables alterando así los ciclos de regulación. Cabe destacar la contaminación con

metales pesados y los **contaminantes radiactivos** que son materiales de desecho que contienen o están contaminados con núcleos inestables.

Contaminantes orgánicos: Constituyen un grupo formado por un elevadísimo número de sustancias que en su gran mayoría están producidas por el hombre. Estas sustancias tienen diferentes efectos en el medio siendo muchas de ellas altamente tóxicas.

11.8.1. Contaminación por metales pesados

En el suelo existen elementos minoritarios que se encuentran en concentraciones muy bajas. Al evolucionar la vida para adaptarse a estas disponibilidades, ha ocurrido que las concentraciones más altas de estos elementos se han vuelto tóxicas para los organismos. Dentro de este grupo de elementos se encuentran los denominados metales pesados.

Se considera metal pesado a aquel elemento que tiene una densidad igual o superior a 5 g/cm^3 cuando está en forma elemental (Tabla 11.4), o cuyo número atómico es superior a 20 (excluyendo a los metales alcalinos y alcalino-térreos). Hay elementos químicos que se encuentran jun-

Tabla 11.4. Clasificación de algunos metales pesados por su densidad y toxicidad (E-Esencial; T-Tóxico)

Metal	Plantas	Animales	Densidad
Pt	T		21,4
Hg	T	T	13,59
Pb	T	T	11,34
Mo	E	E T	10,2
Cu	E T	E T	8,92
Ni	T	E	8,90
Co		E	8,9
Cd	T	T	8,65
Fe	E	E	7,86
Sn		E	7,28
Cr		E	7,20
Mn	E T	E	7,2
Zn	E T	E	7,14
V	E	E	5,96

to a ellos por su origen o comportamiento similar, como es el caso del As, B, Ba y Se. Dentro de los metales pesados se pueden distinguir dos grupos; los oligoelementos o micronutrientes y los metales pesados sin función biológica conocida.

Los del primer grupo son requeridos en pequeñas cantidades por plantas o animales para completar su ciclo vital, aunque si superan unos niveles determinados producen efectos tóxicos. Es el caso del As, B, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Se y Zn.

Los del segundo grupo, presentes en determinadas cantidades en los seres vivos llevan aparejadas disfunciones en el funcionamiento de sus organismos. Resultan altamente tóxicos y tienen la propiedad de acumularse en la cadena trófica, lo que origina que a pesar de encontrarse en dosis muy bajas en el ambiente, pueden llegar a concentrarse en los organismos vivos como plantas o animales. Son principalmente Cd, Hg, Pb, As, Sb y Bi.

Las concentraciones anómalas que presentan algunos suelos pueden ser por causas naturales, ya que los metales pesados son muy estables y en el proceso natural de transformación de las rocas para dar origen a los suelos se suelen concentrar. Pero las actividades humanas (industriales, mineras y fundición, uso de plaguicidas y productos químicos agrícolas, tráfico rodado, residuos domésticos) incrementan el contenido de estos metales en el suelo en cantidades considerables, siendo esta, sin duda, la causa más frecuente de las concentraciones tóxicas.

En los suelos, los metales pesados más abundantes son el Mn, Cr, Zn, Ni y Pb. En menores concentraciones se encuentran el Co, Cu, As, Cd y Hg.

Los riesgos producidos dependen de la toxicidad y el carácter bioacumulativo de cada elemento. El umbral de toxicidad de los distintos metales depende de su concentración y de las características del suelo en el que se encuentre (pH, textura, materia orgánica, etc.).

Los metales son poco móviles en suelos y tienden a acumularse en la parte superficial (a excepción de los de pH ácido), en el horizonte biológicamente más activo, lo que hace que los metales estén fácilmente accesibles para los vegetales. La dinámica de los metales una vez depositados en el suelo puede seguir varias vías: a) quedar retenidos en el suelo, disueltos o fijados por procesos de adsorción, complejación o precipitación. b) ser absorbidos por las plantas incorporándose a la cadena trófica. c) volatilizarse pasando a la atmósfera y d) pasar a las aguas superficiales o subterráneas.

Tabla 11.5. Principales usos de los metales

Metal	Usos
Plata	Fotografía, conductores eléctricos, soldadura, galvanización, acuñación, baterías, catalizador.
Aluminio	Construcción, transporte, envasados, industrias eléctrica y farmacéutica.
Arsénico	Medicina, veterinaria, aleaciones, pirotecnia, esmaltes, agente depilador, insecticidas, pigmentos, pintura, productos electrónicos, tintes.
Cobalto	Aleaciones, pigmentos, esmaltes, barnices, galvanización.
Cromo	Metalurgia, materiales refractarios, galvanización, curtidos, pinturas, conservación de madera, industria química.
Cobre	Industrias eléctrica y automovilística, construcción, fontanería, latón, algicidas, conservación de madera.
Hierro	Industrias del hierro y acero.
Manganeso	Metalurgia, baterías, industria química, cerámica.
Molibdeno	Metalurgia, pigmentos, catalizador, fabricación de vidrio, aditivo en óleos y lubricantes.
Níquel	Metalurgia, baterías, equipos solares, galvanización, catalizador en la producción de aceite combustible.
Antimonio	Plásticos, cerámica, vidrios, pigmentos, productos químicos incombustibles.
Vanadio	Metalurgia, catalizador, pigmentos.
Cinc	Aleaciones, bronce y latón, galvanización, baterías, pintura, productos agrícolas, cosméticos y medicinales.

La mayoría de los metales tienden a estar más disponibles a pH ácido, excepto As, Mo, Se y Cr, los cuales tienden a estar más disponibles a pH alcalino. La materia orgánica reacciona con los metales formando complejos de cambio y quelatos, por lo que su disponibilidad va a depender de la solubilidad de los complejos formados.

De los iones metálicos más tóxicos hay que destacar el Cd, Hg y Pb que ya se han estudiado en el Tema 10.

La toxicidad de los compuestos de **arsénico** es conocida desde muy antiguo. En tiempos de los romanos y posteriormente en la Edad Media

ya se utilizaba el óxido de arsénico As_2O_3 para envenenar a personas o suicidarse. Basta menos de 0,1 gramo del elemento para matar a una persona.

Los compuestos de arsénico se dispersaron en el ambiente, debido a su uso como pesticidas, con anterioridad a la aparición de los pesticidas orgánicos. Entre los pesticidas de arsénico más frecuentes están el arseniato de plomo $Pb_3(AsO_4)_2$, y el arseniato de calcio $Ca_3(AsO_4)_2$, o el herbicida arsenito sódico, Na_3AsO_3.

El arsénico es un elemento que aparece junto al oro y plomo, y el abandono de minas de estos metales significa una fuente de contaminación de arsénico en el agua. También se encuentra como contaminante del carbón y debido a su similitud con el fósforo, el arsénico coexiste con compuestos de fósforo naturales.

Se sabe que el arsénico es cancerígeno para los humanos. Los compuestos tales como AsH_3 y $As(CH_3)_3$ son las formas más tóxicas de arsénico. Curiosamente este último compuesto se generaba en la pasta y papeles pintados de pared que contenían pigmentos de arsénico. Poco a poco se iba formando, y se desprendía en forma de gas causando lo que se llamó muerte por papel de pared.

El **cobre** se utiliza en aleaciones como bronces y latones y el **cinc** en el galvanizado del acero y aleaciones. Ambos pueden producir contaminaciones del suelo por efluentes de mina.

El resto de los metales pesados producen efectos de gravedad similar. No es de extrañar que la detección de metales pesados se haya convertido en un parámetro clave en los análisis ambientales.

Otros elementos como el **aluminio** y **el hierro** son muy abundantes en la roca y en el suelo, y también pueden ser tóxicos, pero afortunadamente se encuentran en formas químicas no solubles y es muy difícil que los seres vivos los acumulen. Sin embargo, una intoxicación por aluminio en los seres vivos puede provenir del uso de recipientes de aluminio utilizados en cocinar alimentos.

11.8.2. Contaminación por radiactividad

La radiactividad es un fenómeno natural o artificial, por el cual algunas sustancias o elementos químicos son capaces de emitir radiaciones por la desintegración espontánea de sus núcleos. Se debe a la existencia de una descompensación entre el número de neutrones y de protones del

núcleo del átomo. Las radiaciones emitidas por las sustancias radiactivas son principalmente **partículas α**, **partículas β**, y **partículas γ**.

La radiactividad puede ser: **radiactividad natural**, la que manifiestan los isótopos que se encuentran en la naturaleza (un 87% de la dosis de radiación que recibimos proviene de fuentes naturales), y **radiactividad artificial** o inducida, que es la provocada por transformaciones nucleares artificiales.

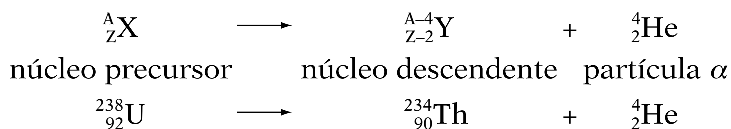
Ya se ha visto (ver Tema 1) que los núcleos de los átomos están constituidos por protones y neutrones. El número de protones de un elemento es constante y constituye el número atómico, mientras que el número másico es igual a la suma del número de protones y neutrones. Existen elementos que contienen el mísmo número de protones y diferente número de neutrones que se denominan **isótopos**. Los núcleos de los diferentes isótopos se denominan **nucleidos** o **núclidos**. Los isótopos que emiten radiactividad se les llama **radioisótopos**.

Número de masa
Número atómico $^{A}_{Z}X$ símbolo del elemento

La mayoría de los elementos se presentan en la naturaleza como mezcla de isótopos. Por ejemplo, el elemento más sencillo, el hidrógeno, tiene un solo protón, pero se conocen tres isótopos de este elemento: el hidrógeno ($^{1}_{1}H$), el deuterio ($^{2}_{1}H$), y el tritio ($^{3}_{1}H$); sus núcleos están formados por un protón y el número de neutrones es cero, uno y dos respectivamente. No todos los isótopos de un elemento son radiactivos; en el hidrógeno únicamente es radiactivo el tritio. Aunque no existe una regla para predecir la estabilidad de los núcleos se considera que son inestables todos aquellos cuyo peso atómico es superior al del bismuto (número atómico 83).

Las partículas nucleares que se producen durante la desintegración radiactiva se emiten desde el núcleo inicial con gran cantidad de energía cinética (alta velocidad). Son emanaciones radiactivas peligrosas, pero en situaciones controladas pueden ser de gran utilidad. Existen tres tipos principales de radiaciones:

Partículas alfa (α): se producen en la desintegración de un núcleo pesado y son núcleos de helio-4 de alta velocidad.



$$^{A}_{Z}X \longrightarrow {}^{A-4}_{Z-2}Y + {}^{4}_{2}He$$

núcleo precursor — núcleo descendente — partícula α

$$^{238}_{92}U \longrightarrow {}^{234}_{90}Th + {}^{4}_{2}He$$

Partículas beta (β): son electrones de alta velocidad emitidos por el núcleo.



$$^{A}_{Z}X \longrightarrow \,^{A}_{Z+1}Y + \,^{0}_{-1}e + \nu \text{ (antineutrino)}$$

núcleo precursor — núcleo descendente — partícula β

$$^{116}_{49}In \longrightarrow \,^{116}_{50}Sn + \,^{0}_{-1}e$$

Partículas gamma (γ): se emiten simultáneamente con las partículas α y β. Cuando el núcleo descendente queda en un estado energéticamente excitado se emite la radiación electromagnética que se denomina rayo γ.

Cada una de las radiaciones nucleares α, β y γ se caracteriza por su diferente poder de penetración en la materia (Fig. 11.7). Las partículas α no atraviesan una hoja de papel, pero sí lo hacen las partículas β. Una hoja de aluminio deja pasar una fracción de las partículas β y casi la totalidad de la radiación γ. La placa de plomo es la única que intercepta la radiación γ.

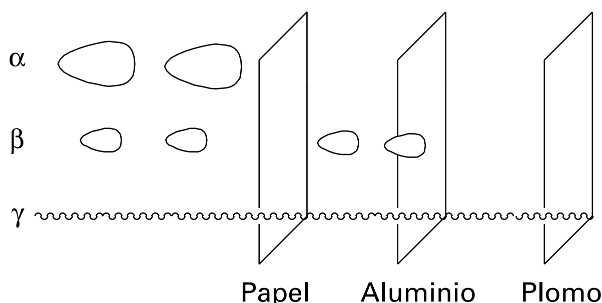


FIGURA 11.7. Penetración de las partículas radiactivas.

Las partículas α y β que se emiten durante la desintegración de los núcleos tienen gran velocidad y energía, se desplazan hacia el exterior penetrando en el material que rodea a la sustancia, perdiendo así su energía. La interacción con la materia produce nuevas partículas α y β, haciendo que un átomo pierda un electrón, es decir, pierden su energía ionizando átomos o moléculas.

El electrón y el ion positivo producidos por esta interacción se denominan *par iónico*. A medida que las partículas α o β atraviesan la materia, originan la formación de muchos pares iónicos. Las partículas α son menos penetrantes que las β, pero producen más pares de iones. La partícula α típica puede recorrer alrededor de 6 cm en el aire y produce apro-

ximadamente 40.000 pares de iones, en tanto que la partícula β típica puede atravesar 10 m en el aire y crear alrededor de 2.000 pares de iones. La radiación γ se compone de fotones, radiación electromagnética similar a los rayos X. Las partículas γ también interactúan con la materia para formar iones y son muy penetrantes. Debido a que la radiación produce la formación de pares de iones en la materia que atraviesa, se la denomina radiación ionizante.

El efecto ionizante de la radiación es el factor que la hace peligrosa para la vida. La exposición demasiado prolongada a una radiación de alta intensidad puede provocar distintas enfermedades, por ejemplo, cáncer. Los seres humanos están expuestos constantemente a la radiación ionizante de isótopos naturales, materiales radiactivos que han entrado en el medio ambiente procedentes de plantas de energía nuclear y a la contaminación debida a las pruebas de armas nucleares.

En la actualidad, los residuos radiactivos presentan un grave problema debido a los accidentes que se pueden provocar en el transporte y al tipo de vertederos, en los que se tienen que adoptar medidas muy especiales de seguridad.

La desintegración de un elemento radiactivo es función de su **vida media**, que se define como el tiempo necesario para desintegrar la mitad de la muestra de una sustancia radiactiva. La velocidad de desintegración sigue una cinética de primer orden:

$$\log [A] = \log [A]_0 - \frac{kt}{2{,}30} \Rightarrow \log \frac{[A]}{[A]_0} = -\frac{kt}{2{,}30} \Rightarrow \log \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{kt}{2{,}30}$$

k, constante de velocidad; t, tiempo.

El tiempo de vida media es una característica de cada núcleo (Tabla 11.6) y es independiente de la concentración de la muestra, ya que por definición es cuando $[A] = [A]_0/2$. Sustituyendo en la ecuación anterior tenemos:

$$\log\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{kt_{1/2}}{2{,}30} = -0{,}301 \Rightarrow t_{1/2} = \frac{0{,}693}{k}$$

La radiactividad tiene muchas aplicaciones: médicas, por ejemplo, para la curación de determinados tipos de cáncer, energéticas (ver Tema 8), determinación de la edad de las rocas y restos arqueológicos (ver ejercicio de autocomprobación 3), marcadores biológicos etc.

TABLA 11.6. Tiempo de vida media de algunos isótopos y tipos de radiación que emiten

Isótopo	Tiempo de vida media ($t_{1/2}$)	Tipo de emisión
$^{3}_{1}H$	12,33 años	β
$^{14}_{6}C$	5.730 años	β
$^{25}_{11}Na$	60 segundos	$\beta + \gamma$
$^{32}_{15}P$	14,28 días	β
$^{60}_{27}Co$	5,27 años	$\beta + \gamma$
$^{87}_{37}Rb$	$4,9 \times 10^{10}$años	β
$^{90}_{38}Sr$	29 años	β
$^{131}_{53}I$	8,04 días	$\beta + \gamma$
$^{214}_{84}Po$	164 microsegundos	α
$^{222}_{86}Rn$	4 días	β
$^{226}_{88}Ra$	1600 años	$\alpha + \beta$
$^{238}_{92}U$	$4,47 \times 10^{9}$ años	$\alpha + \beta$
$^{239}_{93}Pu$	$2,41 \times 10^{4}$ años	$\alpha + \beta$

11.8.3. Contaminantes orgánicos

Los contaminantes orgánicos son introducidos en el suelo principalmente por la agricultura y el uso de fertilizantes y plaguicidas.

Tipos de abonos orgánicos

Los fertilizantes naturales proceden de diversas fuentes:

Estiércol sólido: se compone fundamentalmente de excrementos de animales domésticos, orina y paja. Contiene N orgánico y amoniacal, fósforo, potasio y micronutrientes como Cu, Zn, Fe y Mn.

Estiércol líquido, «purines»: está constituido por orina fermentada de los animales domésticos, mezclada con partículas de excrementos, jugos que fluyen del estiércol y agua de lluvia. Por su importante contenido en sales potásicas el purín es considerado como un abono N-K. La

aplicación en dosis elevadas de residuos líquidos puede conducir a la salinización del suelo.

Estiércol semi-líquido: se trata de una mezcla de excrementos y orina, a la que se le añade agua para facilitar su transporte y distribución.

Paja: es pobre en nutrientes, pero suministra materia orgánica degradable, como celulosa, lo que constituye una fuente energética.

Compost: es un producto de descomposición de residuos vegetales y animales, con diversos aditivos. Este grupo es el más amplio de los abonos orgánicos, ya que comprende desde materiales sin ninguna calidad, procedente de los basureros, hasta sustratos perfectamente preparados con alto poder fertilizante.

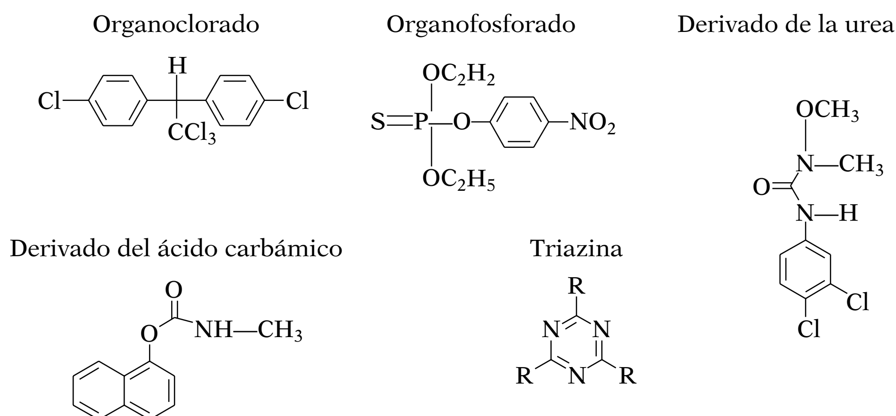
Abono verde: se utilizan plantas enteras y residuos, como las raíces. El efecto del abonado verde consiste en la aportación de nitrógeno orgánico, en la mejora de la estructura del suelo, y en la contribución a la movilidad de fosfatos y oligoelementos.

Contaminación por compuestos fitosanitarios. Plaguicidas o pesticidas

Los compuestos fitosanitarios (Tabla 11.7) son productos utilizados para combatir los parásitos y enfermedades de las plantas (plaguicidas), proteger a los cultivos de los agentes dañinos, aunque no sean parásitos (herbicidas) y mejorar cualitativa y cuantitativamente la producción (fertilizantes).

TABLA 11.7. Clasificación de los pesticidas

Actividad biológica	Naturaleza química	Toxicidad
Insecticidas	Organoclorados	Supertóxicos
Acaricidas	Organofosforados	Extremadamente tóxicos
Fungicidas	Carbamatos	Muy tóxicos
Herbicidas	Derivados de la urea	Moderadamente tóxicos
Rodenticidas	Compuestos heterocíclicos	Ligeramente tóxicos
Avicidas	Compuestos inorgánicos	Prácticamente no tóxicos



Al introducirlos en el medio ambiente pueden seguir diversos caminos: atmósfera, suelo y agua, pudiendo intercambiarse de un sistema a otro formando un ciclo (Fig. 11.8).

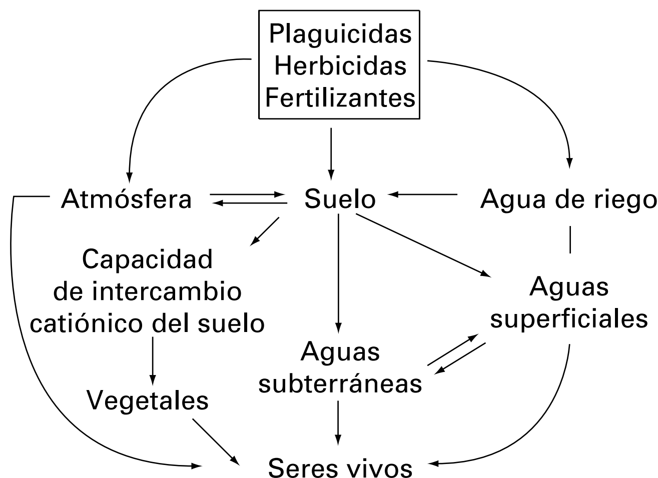
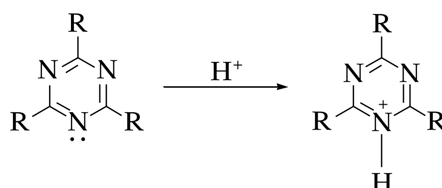


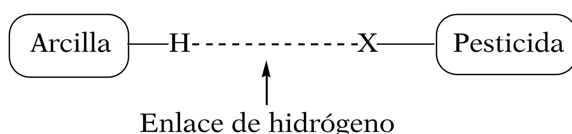
FIGURA 11.8. Ciclo de los pesticidas en el suelo.

Los plaguicidas quedan retenidos en el suelo al adsorberse sobre las arcillas y la materia orgánica, según los siguientes mecanismos:

Cambio iónico: Si las moléculas son catiónicas se pueden intercambiar con los cationes inorgánicos de las arcillas y quedan retenidas por fuerzas electrostáticas. Este mecanismo depende del pH del suelo. Por ejemplo, la triazina se protona en medio ácido por el par de electrones sin compartir de los nitrógenos.



Enlace de hidrógeno: es el mecanismo por el que las moléculas polares (con átomos electronegativos X = O, N, F, Cl) se adsorben a los minerales arcillosos y a la materia orgánica.



Otros mecanismos por los que se retienen en el suelo son: cambio de ligando, enlaces por transferencia de carga, interacciones de van der Waals e interacciones hidrofóbicas.

Los mecanismos que rigen la evolución de los plaguicidas en el suelo son diversos. Descomposición química, que tiene lugar por procesos redox. Descomposición fotoquímica, producida por la luz solar. Descomposición microbiana, producida por la acción de los microorganismos del suelo sobre los plaguicidas; es probablemente el mecanismo de descomposición más importante. Volatilización, es la pérdida del compuesto en forma de vapor. Movimiento, que es el transporte de un plaguicida en el suelo, por disolución o arrastre mecánico y se hace bajo la influencia del agua. Descomposición por las plantas y organismos.

Un parámetro importante en los plaguicidas es la persistencia (Tabla 11.8.), que es el tiempo de vida media que el plaguicida, inalterado, se encuentra en el suelo manteniendo su actividad biológica (ver Tema 12).

TABLA 11.8. Persistencia de algunos plaguicidas

Clase	Acción	Persistencia
Organoclorados	Insecticidas	2-5 años
Ureas	Herbicidas	4-10 meses
Carbamatos	Herbicidas/Fungicidas/Insecticidas	2-8 semanas
Organofosforados	Insecticidas	7-8 semanas

11.9. DEPURACIÓN DE SUELOS

La limpieza de suelos, es uno de los aspectos de la rehabilitación ambiental que menos interés ha recibido. Debido a la cantidad creciente de suelo contaminado, el interés por la depuración de suelos ha aumentado. Hay diferentes técnicas para la depuración de suelos, entre las que se pueden citar: la **extracción** de los contaminantes del suelo por medio de un lavado con un disolvente, generalmente agua o arrastre por medio de vapor; **aireación del suelo**, técnica por la que se eliminan los compuestos volátiles, aunque tiene el inconveniente de que pasan a la atmósfera; **depuración química**, que consiste en hacer reaccionar los contaminantes con un compuesto que lleve a su destrucción, generalmente son reacciones de oxidación; **depuración electroquímica**, consiste en aplicar campos eléctricos para desplazar los contaminantes a los electrodos; **depuración térmica**, consistente en destruir los contaminantes calentando el suelo a temperaturas de 1.000 °C y **depuración biológica** (biorremediación), mediante la cual se favorecen los procesos microbiológicos para la degradación de los contaminantes. Todas las técnicas son muy caras pero necesarias si se quiere conservar el suelo.

Ejercicios de autocomprobación

1. ¿Qué es el lixiviado de los vertederos?

2. Completar las siguientes reacciones nucleares:

a) $^{214}_{84}\text{Pb} \longrightarrow {}^{214}_{83}\text{Bi} + ?$ *b)* $? \longrightarrow {}^{97}_{41}\text{Nb} + {}^{0}_{-1}\text{e}$

3. *a)* El cobalto-60, es un isótopo que se utiliza para destruir células cancerígenas por la radiación γ que emite. Calcular la fracción de este isótopo que permanece después de 20 años sabiendo que $t_{1/2}$ es de 5,27 años.

b) Determinar la edad de una roca que contiene 5,20 mg de U-238 y 1,85 mg de plomo sabiendo que el tiempo de vida media del uranio-238 es de $4{,}51 \times 10^9$ años y la reacción nuclear que se produce es:

$$^{238}_{92}\text{U} \longrightarrow {}^{206}_{82}\text{Pb} + 8\,{}^{4}_{2}\text{He} + 6\,{}^{0}_{-1}\text{e}$$

4. Citar tres métodos de depuración de suelos.

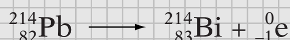
5. Indicar los mecanismos de fijación de los compuestos fitosanitarios en los suelos.

Soluciones a los ejercicios de autocomprobación

1. El lixiviado es la parte líquida que se percola a través de los vertederos y lleva sólidos en suspensión y compuestos químicos disueltos. Está constituido por agua que se percola a través de los residuos disolviento la parte soluble de estos. Tiene una carga bacteriológica y química importante por lo que deben ser tratados antes de verterlos en medios naturales.

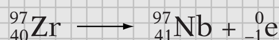
También se denomina lixiviado a los constituyentes sólidos procedentes de la disolución de los compuestos solubles de una roca, sedimento, suelo, etc., por las aguas de infiltración.

2. *a)* Emite una partícula β, es decir un electrón



$$^{214}_{82}Pb \longrightarrow ^{214}_{83}Bi + ^{0}_{-1}e$$

b) Se emite una partícula β, en este caso el número másico del núcleo descendente no cambia pero el número atómico aumenta una unidad respecto del núcleo ascendente. Por lo tanto el número atómico del núcleo precursor será 40 que es el circonio.



$$^{97}_{40}Zr \longrightarrow ^{97}_{41}Nb + ^{0}_{-1}e$$

3. *a)*

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} \Rightarrow \log\frac{[A]_0}{[A]} = \frac{kt}{2,30} = \frac{0,301t}{t_{1/2}}$$

$$\log\frac{[A]_0}{[A]} = \frac{0,301t}{t_{1/2}} = \frac{0,301\times 20}{5,27} = 1,14$$

$$\frac{[A]_0}{[A]} = 10^{1,14} = 13,8 \qquad \frac{[A]}{[A]_0} = 0,0725$$

Después de 20 años permanece 7,25% de Co-60 de la muestra original.

b)

$$\log \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{0{,}301t}{t_{1/2}} \Rightarrow t = \frac{t_{1/2}}{0{,}301} \log \frac{[A]_0}{[A]}$$

$[A]_0$ es la cantidad de uranio-238 presente en la muestra más el transformado en plomo. Como se ve en la ecuación nuclear un núcleo de uranio se transforma en uno de plomo.

$$(1{,}85 \text{ mg Pb-206}) \left(\frac{1 \text{ mol Pb-206}}{206 \text{ g Pb-206}}\right)\left(\frac{1 \text{ mol U-238}}{1 \text{ mol Pb-206}}\right)$$

$$\left(\frac{238 \text{ g U-238}}{1 \text{ mol U-238}}\right) = 2{,}14 \text{ mg U-238}$$

$[A]_0 = 2{,}14 + 5{,}20 = 7{,}34$

$$t = \frac{4{,}51 \times 10^9}{0{,}301} \log \frac{7{,}34}{5{,}20} = 2{,}24 \times 10^9 \text{ años}$$

4. Hay diferentes técnicas para la depuración de suelos: extracción, aireación del suelo, depuración química, depuración electroquímica, depuración térmica y depuración biológica.

5. Los compuestos fitosanitarios como son los plaguicidas o los pesticidas, son productos orgánicos que al introducirlos en el medio ambiente pueden llegar al suelo bien directamente o a través del agua.

Los plaguicidas son retenidos en los suelos al ser adsorbidos por las arcillas por alguno de los mecanismos como pueden ser el intercambio iónico, los enlaces de hidrógeno, cambio de ligando, enlaces por transferencia de carga, interacciones hidrofóbicas e interacciones de van der Waals.

Tema 12

IMPACTO DE LOS COMPUESTOS ORGÁNICOS EN EL MEDIO AMBIENTE

M.ª del Pilar Cabildo Miranda



Insecto que puede causar daños irreparables en las plantas

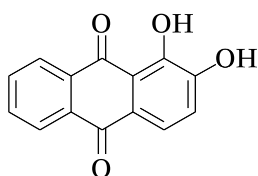
SUMARIO

OBJETIVOS

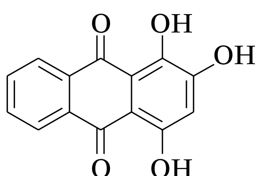
1. Identificar una gran variedad de compuestos orgánicos nocivos y los problemas que provocan en el medio ambiente.
2. Justificar los efectos nocivos de los compuestos en base a su estructura química y sus propiedades.
3. Evaluar las ventajas y los inconvenientes del uso de determinados compuestos químicos orgánicos.
4. Conocer posibles soluciones para evitar los efectos adversos de los compuestos orgánicos.

12.1. COMPUESTOS ORGÁNICOS

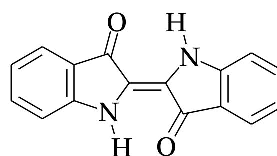
La Química Orgánica se define como la **Química de los compuestos del carbono** (ver Tema 7). Inicialmente se creía que para la síntesis de los compuestos orgánicos era necesaria una «fuerza vital», ya que aunque los compuestos orgánicos han sido utilizados desde muy antiguo, todos tenían un origen natural, como, por ejemplo, la alizarina, el índigo o la púrpura, que los egipcios, romanos y fenicios utilizaban como colorantes para el teñido.



Alizarina

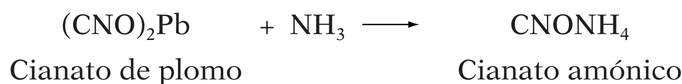


Púrpura

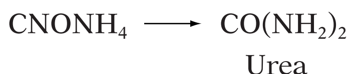


Índigo

La teoría del vitalismo termina cuando Wöhler sintetizó la urea en 1828 a partir de cianato amónico. En realidad trató cianato de plomo con amoníaco a fin de obtener cianato amónico:



pero al hervir esta sustancia para cristalizar el compuesto se transformó en urea:

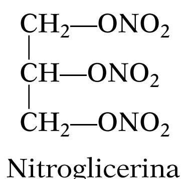


A partir de aquí, el repertorio sintético de compuestos químicos orgánicos creció muy rápidamente. A la vez se fueron determinando las estructuras de diferentes esteroides, vitaminas, hormonas, alcaloides, etc., y también a principios del siglo XX se sintetizó la arsenamina, primer agente terapéutico contra la sífilis, considerándose este hallazgo como el primer paso de la Quimioterapia.

La Química Orgánica ha ido evolucionando y ha dado lugar a diferentes ramas como la Bioquímica, la Química Terapéutica, la Química de Productos Naturales, la Química de Polímeros, la Química Heterocíclica o la Química Supramolecular, entre otras.

Tampoco hay que olvidar que los compuestos orgánicos han servido como armas destructivas en las guerras. Ya en el siglo XIV se utilizaba como estabilizantes en la pólvora negra y cinco siglos más tarde, un químico haciendo un experimento derramó ácido nítrico y sulfúrico y utilizó un delantal de algodón de su mujer para limpiarlo. Al secarse el delantal detonó y desapareció. Lo había convertido en nitrocelulosa.

Otro explosivo conocido en el siglo XIX era la nitroglicerina. La familia de Alfred Nobel se dedicaba precisamente a la fabricación de dicha sustancia, y en cierta ocasión una explosión mató a su hermano.

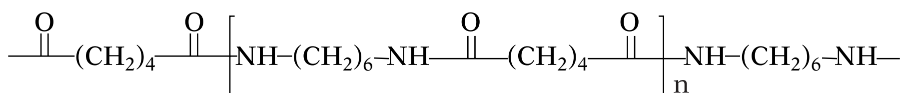


Nitroglicerina

Nobel dedicó gran esfuerzo en preparar otro explosivo que fuese más seguro en el manejo y consiguió la dinamita (nitroglicerina mezclada con tierra de infusorios). Movido por su espíritu humanitario pensó con satisfacción que las guerras serían tan horribles que no habría más remedio que optar por la Paz. Pero pecó de optimista en su valoración de la inteligencia humana.

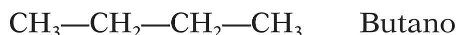
A pesar de ello, hay que hacer hincapié en la gran contribución de la Química Orgánica a la mejora de la calidad de vida, y hoy en día existe gran variedad de compuestos orgánicos que se utilizan en la vida cotidiana:

— La ropa, ya sea de origen natural (algodón, lana) o sintético (nylon, poliéster), está constituida por compuestos de carbono.



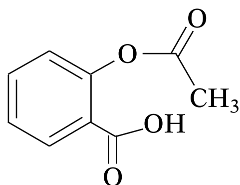
Nylon 6,6

— Muchos materiales de uso cotidiano como la gasolina, el gas natural, el butano o los plásticos, están constituidos por compuestos de carbono.



$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$ Butano

— La mayoría de los medicamentos que ayudan a aliviar el dolor y curar las enfermedades, también son compuestos orgánicos.



Ácido acetilsalicílico
Aspirina

Cabe recordar que sin los conocimientos tan avanzados en Química Orgánica, no hubiesen sido posibles todos los avances de los últimos tiempos, como es el caso del genoma humano, las células madres, las investigaciones sobre el cáncer, el SIDA y un largo etcétera.

Con estos ejemplos se puede observar que vivimos en la **era de la Química Orgánica.** Pero no debemos olvidar que los compuestos orgánicos son también uno de los problemas más graves a los que debemos enfrentarnos para preservar el medio ambiente, ya que si bien han mejorado considerablemente nuestra calidad de vida también son el origen de problemas medioambientales tales como:

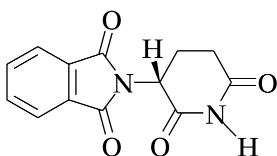
— La contaminación de ríos y suelos debida a la utilización de insecticidas durante décadas, problema que perdurará a pesar de que el uso de algunos de ellos ya esté prohibido.

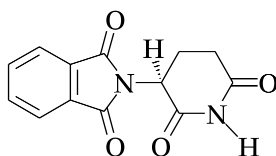
— La destrucción de la capa de ozono debida a los clorofluorocarbonos (CFCs), aunque su utilización esté prohibida.

Estos problemas han surgido a largo plazo como consecuencia de la estabilidad de estos compuestos, ya que pueden persistir en la naturaleza durante muchos años después de su uso. Estos ejemplos nos han servido para darnos cuenta de que en el diseño de compuestos químicos no

solamente hay que valorar sus propiedades sino su impacto medioambiental, aunque muchas veces se conoce a largo plazo.

En el campo de la medicina, también hay compuestos cuyo uso, tras varios años de aplicación en pacientes, se ha prohibido por los efectos que producen a largo plazo. Por ejemplo, la talidomida que se utilizó como sedante en mujeres embarazadas, se prohibió su uso porque producía efectos teratogénicos (malformaciones en el feto); estudios posteriores demostraron que sólo los producía uno de los enantiómeros (isómeros que son imagen especular uno del otro y no se pueden superponer).





(R)-(+)-Talidomida, sedante (S)-(–)-Talidomida, teratogénico

Con estos ejemplos se muestra la ambigüedad que puede marcar el progreso. Es raro que los aspectos positivos no tengan alguna contrapartida, incluso los progresos en el campo de la medicina que aumentan la esperanza de vida, pueden conducir a problemas relacionados con el envejecimiento de la población.

En general, como se ha visto, las sustancias químicas presentan, aspectos **positivos y negativos.** Pero tratándose de la Química y de su presencia en la vida, parece que se ven más fácilmente los aspectos negativos que los positivos y actualmente hay una tendencia a creer que todo lo natural es mejor que lo sintético, debido a que la Química se relaciona únicamente con la contaminación. Sin embargo, ninguna persona en un país desarrollado se plantearía no utilizar el avión, el tren o el coche como medio de transporte porque contamina; no utilizar calefacción en invierno, o luz eléctrica, porque contaminan; no tomar ningún medicamento porque la industria farmacéutica contamina, y un largo etcétera de ejemplos a los que no se renunciaría, pues es nuestra calidad de vida.

Si bien no se puede negar que la actividad química industrial y doméstica contamina el medio ambiente, también es cierto que la Química es la que suministra medios de análisis y de depuración para luchar contra la polución. Así pues, la Química nos puede ayudar a mantener ese nivel

de acomodo con menos impacto medioambiental. No es impensable, por lo tanto, que en el futuro podamos tener medicamentos a la carta, pesticidas que no contaminen, detergentes biodegradables, y un sinfín de productos más ecológicos.

12.2. ¿QUÉ PRODUCE LA INDUSTRIA QUÍMICA?

La producción industrial a gran escala de productos químicos orgánicos se remonta a mediados del siglo XIX. Las refinerías en Europa y Estados Unidos usaban el carbón para producir queroseno, o aceite de carbón, como se le llamaba entonces. En 1859, en Pensilvania se realizó la primera perforación comercial de petróleo.

Desde entonces las refinerías de carbón se transformaron al petróleo, y la industria adquirió un inmenso y sumamente versátil suministro de lubricantes y combustibles. La síntesis de compuestos completamente nuevos empezó en los laboratorios europeos aproximadamente al mismo tiempo. El DDT, por ejemplo, data de 1874, y los primeros plásticos se sintetizaron a partir de celulosa hacia 1890. A finales del siglo XIX, la Química Orgánica había revolucionado la importante industria de tintes.

La clave para este desarrollo fue descubrir que podían sintetizarse muchos compuestos directamente y en abundancia a partir del petróleo, en lugar de partir de productos vegetales. Con una fuente barata de materias primas, la síntesis ofrecía una respuesta a los racionamientos de la guerra de productos naturales mucho más caros. El polivinilo, por ejemplo, se desarrolló en los años veinte como un sustituto del caucho; durante la Segunda Guerra Mundial ayudó a reducir la demanda de caucho; aunque los neumáticos todavía eran de caucho, el vinilo servía como aislante de los cables.

En los años de la posguerra, los productos sintéticos inundaron un proceso industrial tras otro, al ser a menudo más baratos que los materiales tradicionales como el caucho, madera, metal, vidrio y fibras vegetales. En algunos casos los productos sintéticos sustituyeron a los materiales tradicionales, pero en otros muchos se combinó lo viejo con lo nuevo.

Es una realidad que las sustancias sintéticas han transformado nuestro ambiente, y no simplemente reemplazando bienes hechos antes de algún otro material, sino permitiendo la creación de productos que probablemente no habrían existido, al menos en una escala masiva, como los plásticos. Hoy, los productos químicos orgánicos sintéticos están presentes en casi todas las ramas de la economía química (Tabla 12.1).

No es sorprendente que el volumen de producción de productos químicos orgánicos sintéticos haya crecido tanto. La producción global pasó de cerca de cero en 1930 a unos 300 millones de toneladas a finales de los ochenta. Hay ya más de 20 millones de productos químicos sintéticos y ese número aumenta en más de un millón por año. Cada 25 segundos se sintetiza un producto químico nuevo, y probablemente en los próximos años se sintetizarán a mayor rapidez con la introducción de nuevas técnicas como la de la química combinatoria.

Muy pocas de estas sustancias alguna vez entran en fase de producción comercial. Pero todos los años unos 1.000 productos entran a formar parte de la economía química, bien sea como ingredientes de productos finales, o como productos químicos intermedios.

El número total de sustancias sintéticas comercializadas está entre 50.000 y 100.000, sin embargo el número de sustancias sintéticas en el ambiente es mucho mayor, debido a los subproductos (como las dioxinas

TABLA 12.1. Compuestos orgánicos con interés económico

Alquitranes y productos petrolíferos refinados	Empleados en hacer asfalto, combustible, lubricantes y muchos de los productos más abajo citados.
Plásticos	Usados en incontables aplicaciones.
Resinas	Usados en adhesivos, cubiertas protectoras y pinturas.
Disolventes	Líquidos usados para mantener otros materiales en disolución, como en pinturas y productos de limpieza.
Surfactantes	Agentes de superficie activa usados en productos detergentes para promover la interacción entre el producto y el materia al que se aplica.
Elastómeros	Polímeros sintéticos con las propiedades del caucho como el neopreno.
Plastificantes	Usados para conferir flexibilidad a los plásticos.
Plaguicidas o pesticidas	Utilizados para combatir organismos indeseados.
Productos farmacéuticos	Son utilizados para combatir enfermedades.
Saborizantes y perfumes	Para conferir un sabor u olor deseado.
Tintes y pigmentos	Presentes en todo, desde la pintura del automóvil al color de los zapatos o los alimentos.

o los hidrocarburos aromáticos policíclicos) involuntariamente generados durante la producción, y a la descomposición de los productos procedentes de las sustancias comerciales. La introducción de sustancias químicas en esta escala crea un enorme riesgo biológico, a pesar de que muchos productos químicos sintéticos probablemente no sean perjudiciales, y muchos productos químicos naturales sean sumamente peligrosos.

¿Cómo evitar riesgos?

En su estado actual, el sector químico claramente incumple la obligación colectiva de mantener la salud humana y ambiental. Lo que se necesita es una reforma fundamental que va más allá de la regulación convencional. Esa reforma podría empezar con una idea muy simple pero revolucionaria: hay que evitar riesgos innecesarios. Esta es la esencia de uno de los conceptos clave del movimiento ambiental: el principio de precaución.

Este principio señala que cuando alguien quiere emprender cualquier acción que pudiera afectar el medio ambiente, primero debe demostrar que los riesgos son despreciables, o los beneficios los compensan sobradamente. Hay ya un importante precedente, la prohibición de los clorofluorocarbonos (CFCs), usados hasta hace poco casi universalmente como refrigerantes y propelentes.

12.3. COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES, COVs E HIDROCARBUROS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS, PAHs

Los compuestos orgánicos que contaminan la atmósfera pueden ser de muchos tipos. Entre ellos se puede citar a los **hidrocarburos**, **HC**, que contienen carbono e hidrógeno y constituyen un grupo de contaminantes muy abundantes en ciudades y zonas industriales. Los hidrocarburos son nocivos para las plantas y también son tóxicos para los seres humanos y animales a altas concentraciones, aunque hoy en día no se encuentran en altas concentraciones en la atmósfera. Sin embargo, estos contaminantes primarios dan lugar a contaminantes secundarios mucho más peligrosos (ver Tema 9).

Los hidrocarburos son compuestos orgánicos que están presentes en los combustibles tales como la gasolina, el petróleo, el carbón y la madera. Si no se queman pueden pasar a la atmósfera ya que son gases como el metano (CH_4), etano ($CH_3—CH_3$), propano ($CH_3—CH_2—CH_3$) o butano

(CH_3—CH_2—CH_2—CH_3), o líquidos volátiles como el benceno (C_6H_6), los cuales forman el grupo de los **compuestos orgánicos volátiles**, **COVs**.

Los **hidrocarburos aromáticos policíclicos o polinucleares**, **PAHs** (**P**olynuclear **A**romatic **H**ydrocarbons), se pueden formar a partir de cualquier fuente de hidrocarburos, si se dan las condiciones de una combustión incompleta debido a la pérdida de oxígeno. Las fuentes naturales incluyen los incendios forestales y las erupciones volcánicas. Las fuentes antropogénicas incluyen los motores de los automóviles (particularmente las máquinas diesel), los hornos de las cocinas, la fabricación del asfalto, o el humo de los cigarrillos (para la mayoría de los no fumadores en países desarrollados, la principal fuente de exposición a los PAHs son los alimentos; la carne a la barbacoa, por ejemplo, contiene PAHs).

La liberación anual de hidrocarburos aromáticos policíclicos a la atmósfera es de miles de toneladas y muchos son carcinogénicos. La primera correlación entre un cáncer humano y estos compuestos se realizó en 1775, al observarse que los deshollinadores de chimeneas eran propensos a cánceres escrotales. Desde entonces, se ha dedicado un gran esfuerzo en investigar qué hidrocarburos aromáticos policíclicos tienen propiedades fisiológicas y cómo su estructura se relaciona con su actividad.

En general, a los hidrocarburos que presentan propiedades parecidas a las del benceno se les llama aromáticos; a los que contienen anillos de benceno fusionados se les denomina hidrocarburos aromáticos polinucleares (o policíclicos) (Fig. 12.1).

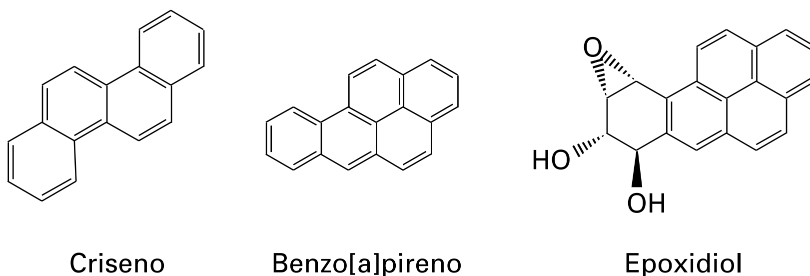


FIGURA 12.1. Estructuras del criseno, benzo[a]pireno y su correspondiente metabolito.

Los hidrocarburos de cadena abierta, tales como el metano o *n*-octano, son menos propensos a formar estos compuestos, mientras que los hidrocarburos cíclicos, como los que se encuentran en el diesel y el fuel

oil, producen con mayor facilidad estos hidrocarburos aromáticos polinucleares. Cuanto más próxima es la estructura del hidrocarburo a la de los PAHs más fácil se forman éstos.

Los hidrocarburos aromáticos polinucleares como el benzo[a]pireno tienen una pequeña toxicidad aguda pero una significativa toxicidad crónica, es decir, una sola dosis grande no causaría efectos adversos inmediatos, pero dosis pequeñas continuas probablemente causarán cáncer. Para eliminar los hidrocarburos, el organismo los oxida para hacerlos más solubles en agua y de esta forma poder excretarlos. Los productos de oxidación metabólica parecen ser los verdaderos causantes del cáncer. Por ejemplo, uno de los cancerígenos más potentes de este tipo es el benzo[a]pireno, cuya oxidación enzimática lo convierte en el epoxidiol (ver Fig. 12.1).

Es difícil conocer el grado de riesgo que poseen las concentraciones muy bajas de PAHs o de otros compuestos químicos. ¿Cómo se puede conocer la causa del cáncer cuando la población está expuesta a un gran número de posibles y diferentes compuestos cuyo origen puede ser natural o antropogénico? Además puede haber efectos sinérgicos entre estos compuestos químicos que pueden aumentar considerablemente los riesgos que poseen los compuestos de modo separado. El largo tiempo de gestación entre la exposición y la aparición clínica del cáncer puede hacer imposible determinar la causa.

12.4. COMPUESTOS ORGÁNICOS PERSISTENTES, COPs

La denominación de **compuestos orgánicos persistentes**, **COPs**, proviene de su gran **estabilidad**, ya que pueden permanecer estables, sin degradarse, durante años o decenios. Ello puede representar una ventaja o un inconveniente. Además, los COPs tienen gran **toxicidad** y de ahí la utilidad de muchos de ellos como plaguicidas. Además, por lo general, presentan **solubilidad en grasas** lo que significa que se bioacumulan.

De todos los productos contaminantes que se liberan cada año en el medio ambiente, a raíz de la actividad humana, los contaminantes orgánicos persistentes figuran entre los más peligrosos. En muchos casos se trata de sustancias tóxicas, que tienen una serie de consecuencias negativas en seres humanos y en animales, en particular, aparición de cánceres, defectos congénitos y muerte.

Aparte de su gran perdurabilidad otras particularidades que presentan son que una vez liberados a la atmósfera pueden ser transportados a

otras regiones muy distantes de la fuente originaria, y además hay que añadir que los COPs se concentran en los organismos vivos a través de otro proceso llamado **bioacumulación**.

Estos contaminantes, pese a no ser solubles en agua, son rápidamente absorbidos por el tejido adiposo, donde las concentraciones pueden multiplicar el nivel básico hasta 70.000 veces. Los peces, las aves depredadoras, los mamíferos y los seres humanos se sitúan al final de la cadena alimentaria, y absorben las concentraciones más elevadas. Cuando estos individuos se desplazan, los contaminantes orgánicos persistentes se desplazan con ellos. Como resultado de estos procesos, pueden encontrarse estos agentes en personas y animales de regiones como el Ártico, situadas a miles de kilómetros de cualquier fuente importante de dichas sustancias.

A esta clase de compuestos pertenecen los compuestos organoclorados y los pesticidas.

12.5. COMPUESTOS ORGANOCLORADOS

La estructura química de los compuestos orgánicos varía enormemente, por supuesto, pero cuando hay que evaluar el potencial para causar problemas, ya sea en el cuerpo humano o en el ambiente, la pregunta clave es: ¿contiene cloro? Los **compuestos organoclorados** son muy escasos en la naturaleza, pero los químicos han descubierto que al agregar cloro a los compuestos de carbono, es posible obtener una gran variedad de productos.

Aunque se desconoce si muchos de los compuestos organoclorados son peligrosos, un número sustancial de ellos presentan grandes riesgos. En gran parte, esos riesgos son el resultado de tres características comunes propias de los compuestos orgánicos persistentes: su **estabilidad**, su **solubilidad en grasas** y su **toxicidad crónica**, lo que significa que aunque la exposición a corto plazo frecuentemente no es peligrosa, a largo plazo sí lo es.

Estas tres propiedades son la causa de muchos problemas ambientales. Por ejemplo, los gases que contienen cloro, como los clorofluorocarbonos (CFCs) y los hidroclorofluorocarbonos (HCFCs), destruyen el ozono atmosférico y son potentes gases de invernadero; los plaguicidas organoclorados como el DDT dañan la capacidad reproductora de muchas aves; los PCBs (bifenilos policlorados) afectan a todo tipo de peces y mamíferos marinos; el pentaclorofenol provoca la atrofia de la médula ósea,

cirrosis hepática y desórdenes nerviosos; las dioxinas que actúan dentro de las células de nuestro organismo y su actividad continúa durante años y años, siendo conocidas como los carcinógenos más potentes jamás probados en animales de laboratorio, y los efectos tóxicos del agente naranja, utilizado en la guerra del Vietnam que persisten y siguen causando muertes muchos años después.

Por tanto, los compuestos organoclorados son sustancias tóxicas, persistentes y bioacumulativas y suponen un grave riesgo para las personas y para el medio ambiente, ya que permanecen en él sin degradarse decenas de años, algunos durante cientos de años, y como son muy estables y no se disuelven en agua, acaban por entrar en la cadena trófica, depositándose en los tejidos grasos de los seres vivos.

El cloro y los compuestos organoclorados en general, se emplean como disolventes (cloroformo, $CHCl_3$, o diclorometano, CH_2Cl_2), plásticos como el PVC, plaguicidas y herbicidas como el DDT, refrigerantes, blanqueadores de papel y textiles y en el tratamiento de aguas. La industria del cloro es la causa de la formación de dioxinas, que son los agentes cancerígenos y teratogénicos más potentes, con una toxicidad tal que ha sido imposible establecer un nivel mínimo de exposición, al ser tóxicas a cantidades increíblemente bajas.

12.5.1. Los doce compuestos orgánicos más peligrosos

Ante la amenaza que suponen los COPs en diciembre del año 2000, 122 países firmaron en Johanesburgo un acuerdo para minimizar y eliminar algunos de los contaminantes químicos más tóxicos creados en el siglo XX. Las medidas de control se aplican a una lista inicial de 12 compuestos químicos, aunque en un futuro se considerará la posible incorporación de nuevas sustancias a dicha lista. La lista está compuesta de los siguientes COPs: bifenilos policlorados, dioxinas y furanos, clorofluorocarbonos (CFCs), aldrín, clordano, DDT, dieldrín, endrín, heptacloro, hexaclorobenceno, mirex y toxafeno. El DDT tal vez es el más tristemente célebre de los contaminantes orgánicos persistente y en el apartado 12.6.1 se hace referencia a este compuesto con más detalle.

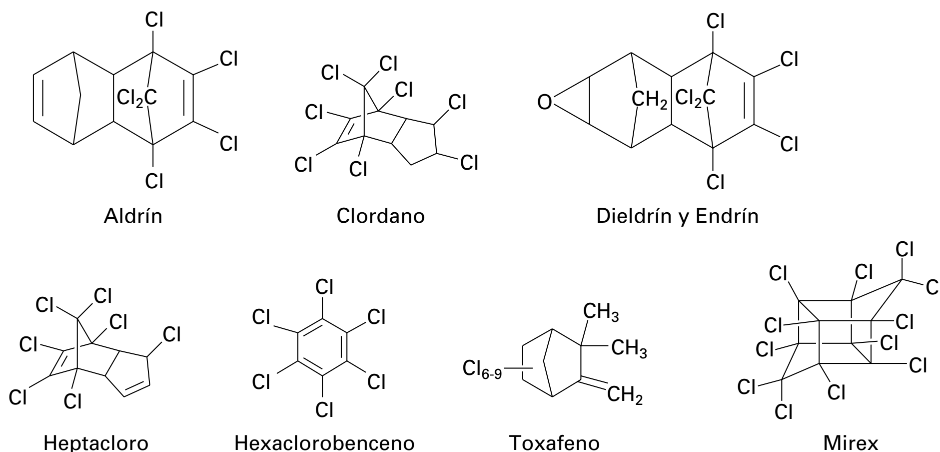
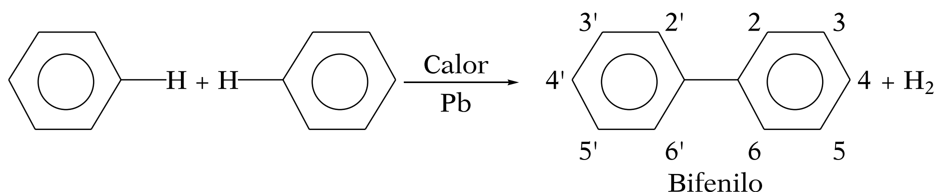


FIGURA 12.2. Diversos compuestos organoclorados utilizados como pesticidas.

12.5.2. Bifenilos policlorados, PCBs

Aunque el benceno es un compuesto muy estable, calentándolo a temperaturas muy altas es posible romper los enlaces carbono-hidrógeno. Así, cuando el benceno se calienta alrededor de 750 °C, en presencia de plomo como catalizador, se forma el bifenilo, una molécula formada por dos anillos de benceno unidos por un enlace sencillo, formado entre dos átomos de carbono que han perdido su átomo de hidrógeno.



Como el benceno, si se hace reaccionar al bifenilo con Cl_2, en presencia de cloruro férrico como catalizador, algunos de sus átomos de hidrógeno son reemplazados por átomos de cloro.

Los **bifenilos policlorados**, **PCBs** (siglas del nombre en inglés, **p**olyc**h**lorinated**b**yphenyl), son un grupo de compuestos que contienen de 1 a 10 átomos de cloro, unidos a varios átomos de carbono en la molécula de bifenilo. Hay 209 posibles miembros de este grupo y en la Figura 12.3 se observan los derivados isómeros mono- y disustituidos, y en los procesos

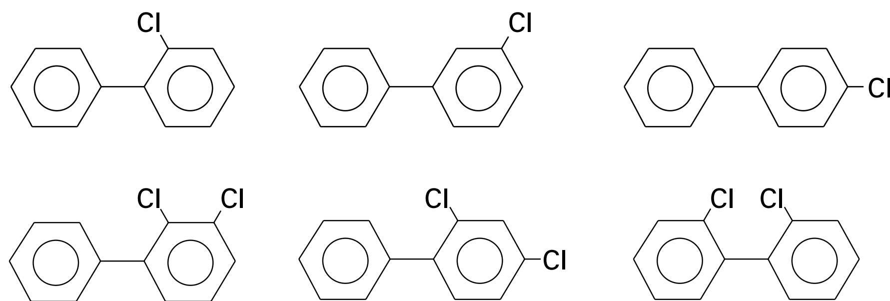


FIGURA 12.3. Ejemplos de los PCBs, derivados monosustituidos y alguno de los posibles derivados disustituidos.

industriales se producen varias mezclas cuya composición depende de las condiciones de fabricación. Además, algunos miembros de este grupo contienen normalmente pequeñas cantidades de dioxinas como impurezas.

Todos los PCBs son prácticamente insolubles en agua y son solubles en medios hidrófobos. Comercialmente son muy atractivos porque son químicamente inertes y se queman con dificultad; tienen presiones de vapor bajas y son unos aislantes eléctricos excelentes. Estas propiedades les hacen ideales para ser utilizados como componentes para el uso en transformadores y capacitadores. Estos compuestos también se utilizan como fluidos hidráulicos, aditivos en lubricantes, etc. Debido a su estabilidad y a su ámplio uso, los PCBs fueron considerados rápidamente como contaminantes del medio ambiente.

La producción de PCBs finalizó, en la mayoría de los países, a finales de 1970. A pesar de ello, estos compuestos todavía se pueden encontrar en muchos transformadores eléctricos aún en servicio. Cuando son liberados al medio ambiente, los PCBs persisten durante años debido a que son muy resistentes, tanto a agentes químicos como biológicos.

12.5.3. Dioxinas y Furanos

Las **dioxinas** y los **furanos** son dos grupos de compuestos que se encuentran como impurezas en la fabricación de algunos compuestos orgánicos clorados o cuando se queman los compuestos orgánicos a temperaturas relativamente bajas (menos de 1.000 °C). Estos dos grupos de compuestos clorados son las dibenzo-*p*-dioxinas policloradas (PCDDs, **P**oly**c**hlorinate**d**ibenzo-*p*-**d**ioxins) y los dibenzofuranos policlorados

(PCDFs, **P**oly**c**hlorinated**d**ibenzo-**f**urans). Hay 75 miembros del primer grupo y 135 miembros del grupo de los furanos. A uno de los miembros del primer grupo, la 2,3,7,8-tetraclorodibenzo-*p*-dioxina se le conoce simplemente como **dioxina**. En la Figura 12.4 se representan las estructuras indicando las ocho posiciones que pueden tener átomos de cloro para formar los dos grupos de compuestos policlorados.

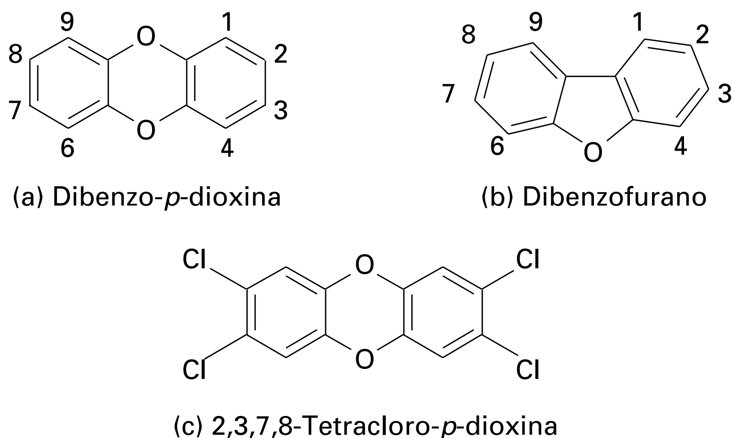


FIGURA 12.4. Estructuras de: (a) dibenzo-*p*-dioxina; (b) dibenzofurano y (c) dioxina (2,3,7,8-**t**etra**c**loro**d**ibenzo-*p*-**d**ioxina, TCDD).

Las toxicidades de los miembros individuales de los dos grupos son muy diferentes. Los compuestos más tóxicos tienen cuatro átomos de cloro (tetracloro) en las posiciones 2,3,7 y 8 (Fig. 12.4). La 2,3,7,8-TCDD es extremadamente tóxica. Su **DL_{50}** (**dosis letal 50**, cantidad mínima requerida para producir la muerte en el 50% de la población en estudio), en conejillos de Indias, es de 0,6 µg por kg de masa corporal y es considerada como la dioxina más peligrosa de todas. La toxicidad de la dioxina es aproximadamente 500 veces la de la estricnina y más de 10.000 veces superior a la del cianuro sódico. Es embriotóxica, teratogénica y se sospecha que provoca cáncer en los humanos. Los compuestos menos tóxicos tienen de uno a tres átomos de cloro (monocloro a tricloro) y son prácticamente inocuos.

Muchas de las dioxinas son extremadamente cancerígenas para los animales, en cambio, su efecto en los humanos es menos conocido. En 1976 hubo una reacción incontrolada en una planta química de Seveso, Italia, que produjo un escape accidental de una nube de 2,4,5-tricloro-

fenol, sobrecalentada, contaminada con dioxinas. Muchos animales murieron pero, las personas que vivían en el área afectada sobrevivieron, aunque muchas de ellas sufrieron un grave cloracné (enfermedad de la piel).

Parece ser que no ha habido más efectos sobre la salud, aunque aún es posible que se pueda desarrollar el cáncer en la población expuesta a las dioxinas, ya que el periodo de inducción puede ser de 20 años o incluso superior. No hay evidencias convincentes acerca de que las dioxinas sean unos potentes carcinógenos para la especie humana. La dosis promedio de TCDD en los niños que desarrollaron el cloracné era de 3,1 μg por kg de masa corporal, mucho mayor de la que era mortal para los conejillos de Indias. Estudios sobre personas expuestas a las dioxinas, ya sea por manejo de compuestos contaminados o debido a accidentes, no han mostrado que éstas sean especialmente peligrosas.

Las dioxinas se producen en un gran número de procesos que implican el uso de cloro y compuestos que contienen cloro, dependiendo de las condiciones del proceso. La combustión de mezclas de compuestos que contienen cloro, en las incineradoras, producen dioxinas a temperaturas inferiores a 1.200 °C. Muchos plásticos, como el cloruro de polivinilo, PVC, contienen compuestos orgánicos clorados que pueden producir dioxinas. La gasolina con plomo produce también dioxinas.

Las dioxinas son subproductos de estas reacciones. ¿Cuáles de las 210 dioxinas son las que se forman, y en qué cantidad? En la actualidad, existen métodos de análisis muy sensibles que hacen posible identificar dioxinas a concentraciones extremadamente bajas. Así, por ejemplo, se sabe que en la leche en los Estados Unidos se encuentran 9 pg de TCCD Kg^{-1}, pero lo que no se conoce con certeza es cuál es el nivel de seguridad.

12.5.4. Clorofluorocarbonos, CFCs

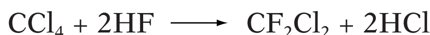
Como se vio en el Tema 9, el aumento reciente del cloro en la estratosfera se debe principalmente al uso y liberación a la atmósfera de los **clorofluorocarbonos**, compuestos que contienen únicamente cloro, flúor y carbono y que se conocen como **CFCs**.

Estos compuestos no son tóxicos, no son inflamables, son químicamente inertes y presentan unas propiedades de condensación muy útiles, con un tiempo de vida media muy elevado (por ejemplo 105 años para el CF_2Cl_2, por lo que tienen un gran número de aplicaciones en la sociedad moderna. Hay varios CFCs de gran importancia industrial.

Estos derivados se desarrollaron a lo largo de un periodo de varios años sobre compuestos que debían presentar unas propiedades físicas y termodinámicas que permitieran su uso como fluidos refrigerantes y que debían ser seguros y estables, y no podían ser tóxicos ni inflamables. Estas características las reunía el CFC-12.

El CFC-12, diclorudifluorometano, CF_2Cl_2, tiene un punto de ebullición de –30 °C, y por lo tanto, es un gas a temperatura ambiente, aunque es rápidamente licuado bajo presión. En el año 1930, se empezó a usar como fluido refrigerante en las neveras, reemplazando así a los gases tóxicos amoníaco y dióxido de azufre. Hasta hace poco, se utilizaba en los equipos de aire acondicionado de los coches, desde donde se liberaban a la atmósfera, alrededor de 0,5 kilogramos por año y por vehículo.

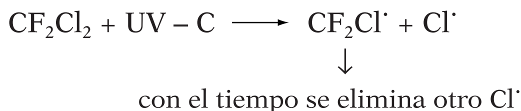
Comercialmente, el CFC-12 se obtenía por reacción del tetracloruro de carbono con fluoruro de hidrógeno gaseoso:



$$CCl_4 + 2HF \longrightarrow CF_2Cl_2 + 2HCl$$

El CFC-12 fue utilizado en grandes cantidades como vaporizador. Debido a la preocupación por la capa de ozono, su uso fue eliminado a finales de los años 70, en algunos países, excepto para aplicaciones médicas. Han seguido el ejemplo el resto de países industrializados.

Algunos CFCs ascienden, al cabo de algunos años, a la estratosfera, donde sufren su descomposición fotoquímica por los rayos UV-C, liberando átomos de cloro. Por ejemplo,



$$CF_2Cl_2 + UV - C \longrightarrow CF_2Cl^{\cdot} + Cl^{\cdot}$$

$$\downarrow$$

con el tiempo se elimina otro $Cl^{\cdot}$

Un parámetro que indica la medida de la destrucción relativa de la capa de ozono por estos compuestos es el **ODP**, **O**zone **D**epleting **P**otential, que es el potencial de destrucción de ozono. Este parámetro depende del contenido de cloro, de bromo y del tiempo de vida media. De forma arbitraria se ha dado un ODP = 1 para el CFC-11, que contiene tres átomos de cloro y un tiempo de vida media de 60 años (Tabla 12.2).

TABLA 12.2. Tiempo de vida media de algunos CFCs y ODP de los mismos

Compuesto	Tiempo de vida media (años)	ODP
$CFCl_3$(CFC-11)	60	1,0
CF_2Cl_2(CFC-12)	105	0,9
CF_2Cl-CF_3(CFC-115)	522	0,4
CCl_4	52,2	1,2
CF_3Br	72	7,8

12.5.5. Otros compuestos halogenados de interés

Deben ser mencionados los **halones**, que son compuestos que contienen bromo, tales como CF_3Br y CF_2BrCl. Se utilizan como extintores debido a su baja toxicidad e incombustibilidad. Se descomponen fotoquímicamente y a ellos se les achaca el 5% de la destrucción de la capa de ozono. Urge la sustitución de los halones por otros productos.

Otro producto comercial conteniendo bromo es el **bromuro de metilo**, CH_3Br. Este compuesto ha sido ampliamente utilizado para esterilización de suelos antes de la siembra y para fumigar las cosechas después de la recogida; también se utiliza para combatir las termitas. Al igual que los halones se descompone fotoquímicamente, desprendiendo bromo y, por tanto, influyendo en la destrucción de la capa de ozono. Se ha descubierto que su emisión a la atmósfera parte de la quema de biomasa.

Hay una gran variedad de compuestos clorados, algunos de ellos se tratarán a continuación, haciendo mención expresa al PVC y al DDT por la repercusión que tienen en el medio ambiente.

12.6. PESTICIDAS

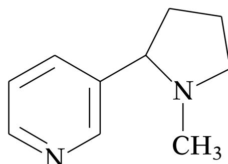
De todos los productos contaminantes que se liberan cada año en el medio ambiente a raíz de la actividad humana, los pesticidas figuran entre los más peligrosos. Se trata de sustancias tóxicas, que tienen una serie de consecuencias negativas en los seres humanos y en los animales, en par-

ticular, intoxicaciones con efectos secundarios crónicos, aparición de cáncer, defectos congénitos y muerte. Hoy en día hay registrados más de 6.500 pesticidas

Los **pesticidas** son sustancias que matan o controlan el crecimiento o la reproducción de cualquier organismo no deseado para el ser humano. Como consecuencia todos los pesticidas tienen la propiedad de bloquear un proceso metabólico vital de los organismos para los cuales son tóxicos. La palabra pesticida tiene en sí un concepto muy amplio. Así, por ejemplo, los insecticidas son utilizados para combatir insectos, los herbicidas destruyen plantas, algicidas destruyen algas, rodenticidas roedores, fungicidas hongos, bactericidas bacterias y así un largo etcétera. Los pesticidas abarcan una enorme diversidad de compuestos que son utilizados para un gran número de actividades diferentes. Éstas incluyen la agricultura, la jardinería, tratamiento de maderas y aplicaciones para la salud pública.

Quizás para muchas personas los pesticidas son una manifestación de la sociedad industrial y tecnológica en la que vivimos. Sin embargo, no es así. Ya eran conocidos y utilizados en la antigüedad para combatir enfermedades transmitidas por insectos o roedores, como la fiebre amarilla, la malaria, la peste bubónica, etc., y también se descubrió que es necesario controlar ciertas plagas que causan enfermedades que interfieren con la producción agrícola, cuyo control se logró mediante el uso de **plaguicidas** químicos. De ello deriva el que en muchas ocasiones se les denomine plaguicidas, es decir, se utilizan indistintamente los términos pesticida y plaguicida.

Realmente el uso de pesticidas se remonta mucho antes de la era cristiana. Hacia el año 1000 a. de C., Homero recomendaba utilizar azufre, y también se sabe que 200 años a. de C., también se utilizaban extractos de plantas para combatir plagas que incluso hoy en día se siguen utilizando. Por supuesto, en aquel entonces no se conocía cual era el principio activo, pero, por ejemplo, en el siglo XVIII era frecuente emplear jugo concentrado de planta de tabaco como insecticida en los jardines, descubriéndose más tarde que el principio activo era la nicotina.



Nicotina

También los compuestos de arsénico eran utilizados 800 años a. de C., aunque es en el siglo XIX cuando se empieza a extender su uso, al igual que el de compuestos conteniendo cobre y plomo entre otros metales. Pero no es hasta el siglo XX cuando surge la primera alerta sobre la contaminación en el medio ambiente por la utilización de compuestos que contenían arsénico.

Hacia los años 30 del siglo XX comienza un gran desarrollo de la síntesis de compuestos orgánicos, como la naftalina y los derivados clorados, de forma que a principio de los años 40 había medio centenar de productos orgánicos nuevos en el mercado para utilizar como pesticidas. La síntesis de este tipo de compuestos se realizaba de acuerdo con las siguientes premisas: Los pesticidas tenían que poseer una alta toxicidad para el organismo a combatir, pero baja para los humanos, cosa difícil de conseguir; debían de ser poco degradables en el ambiente, ser poco solubles en agua y tener alta solubilidad en materia orgánica, ya que debían de penetrar en los organismos vivos. Todas estas características las reunían, por ejemplo, los compuestos organoclorados.

Hoy los fabricantes de pesticidas quieren que sus productos tengan una toxicidad aguda alta y una toxicidad crónica baja. Buscan compuestos que maten rápidamente pero que no permanezcan en el medio indefinidamente. Así se han ido reemplazando por derivados organofosforados, que son compuestos orgánicos con un átomo de fósforo pentavalente y por carbamatos que son derivados del ácido carbámico (Fig. 12.7) (ver apartado 12.6.2).

TABLA 12.3. Tiempos de vida media aproximados de algunos pesticidas organoclorados

Pesticidas	Tiempo de vida media aproximado
DDT	10 a 15 años
Aldrín*	*
Toxafeno	3 meses-12 años
Clordano	2-4 años
Dieldrín	5 años (suelos templados)
Endrín	Hasta 12 años
Hexaclorobenceno	3-6 años
Heptacloro	Hasta 2 años
Mirex	Hasta 10 años

* El aldrín se convierte rápidamente en dieldrín.

12.6.1. Pesticidas organoclorados. DDT y compuestos relacionados

Hacia 1930, los únicos pesticidas del mercado eran compuestos que contenían arsénico y eran muy tóxicos y persistentes, y los que se extraían de las plantas perdían su actividad rápidamente. La búsqueda de nuevos agentes condujo a la síntesis de toda una gama de compuestos organoclorados y en concreto la búsqueda de agentes antipolilla dio lugar al descubrimiento del DDT.

Los **pesticidas organoclorados** son los compuestos orgánicos persistentes (COPs) más notorios. No es sorprendente que los pesticidas sean los productos químicos más peligrosos, pues han sido diseñados para ser tóxicos y se producen en cantidades enormes. Aunque en los últimos años debido a los efectos producidos sobre la salud humana y las preocupaciones ambientales se ha disminuido su producción, todavía se sintetizan millones de toneladas al año. Como hemos visto en el apartado anterior, muchos pesticidas organoclorados se han prohibido, al estar considerados como los compuestos orgánicos más peligros.

Estructuralmente, el **DDT**, **d**icloro**d**ifenil**t**ricloroetano, es un etano sustituido (Fig. 12.5). En un átomo de carbono los tres hidrógenos son reemplazados por átomos de cloro, mientras que en el otro, dos de los tres hidrógenos son reemplazados por un anillo de fenilo, cada uno de los cuales contiene un átomo de cloro en la posición *para*.

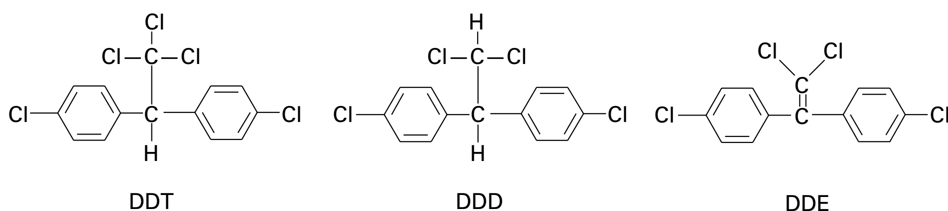


FIGURA 12.5. Estructuras de: 1,1,1-tricloro-2,2-di-(*p*-clorofenil)etano, DDT; 1,1-dicloro-2,2-di-(*p*-clorofenil)etano, DDD; 1,1-dicloro-2,2-di-(*p*-clorofenil)eteno, DDE.

Los efectos insecticidas del DDT fueron aprovechados a partir del año 1940. Fue denominado como «milagroso» en el año 1945 por su utilidad en la Segunda Guerra Mundial. Es muy efectivo contra los mosquitos que transmiten la malaria y la fiebre amarilla, y también contra el tifus. La Organización Mundial para la salud estimó que los programas para la reducción de la malaria, donde uno de los componentes utilizados era el

DDT, salvaron la vida a más de cinco millones de personas. Por este motivo precisamente fue galardonado su descubridor, Paul Müller con el Premio Nobel de Medicina y Fisiología.

La persistencia del DDT le hacía un insecticida ideal: dependiendo del método de aplicación, el área rociada estaba protegida de los insectos desde semanas hasta años. Su persistencia se debe a que tiene una presión de vapor muy baja y, como consecuencia, una velocidad de evaporación muy lenta. Desgraciadamente, el DDT fue utilizado en exceso, de modo particular en la agricultura, la cual consumía el 80% de su producción, lo que hizo que se magnificara en la cadena alimentaria por bioacumulación. Como resultado su concentración en el medio ambiente creció rápidamente y empezó a afectar a la reproducción de los pájaros. En 1962, el DDT fue denominado como «el elixir de la muerte» por la escritora Rachel Carson en su novela Silent Spring, la cual contribuyó de manera decisiva a que fuera retirado del mercado.

Muchos insectos han desarrollado mecanismos de defensa contra el DDT, ya que lo metabolizan, eliminando HCl; se elimina un átomo de hidrógeno de uno de los carbonos del etano y un átomo de cloro del otro, formando así un derivado del eteno llamado DDE (Fig. 12.5), el cual no se une a las células nerviosas del insecto. Desgraciadamente, en algunos pájaros, el DDE interfiere con la enzima que regula la distribución de calcio.

El DDT afecta al sistema nervioso, interfiriendo con el balance del sodio en las membranas. La piel de los animales evita la ingestión por absorción, en cambio las cutículas de los insectos tienen una alta permeabilidad. Es por esto por lo que el DDT parece tener una toxicidad relativamente baja en la especie humana. En cambio, la persistencia del DDT en los suelos y en el follaje, implica que puede entrar en los ciclos de los alimentos y ser continuamente reciclado. La solubilidad del DDT en las grasas (se describe como un compuesto lipófilo) hace que pueda ser almacenado en los tejidos y no ser excretado. Esto conduce a la **biomagnificación**. Los efectos tóxicos en el organismo pueden aparecer al cabo de un periodo de tiempo relativamente largo.

Hoy en día el DDT está prohibido o restringido en casi todos los países desarrollados y está catalogado en la lista como uno de los doce compuestos orgánicos persistentes más nocivos, y únicamente se utiliza en países en vía de desarrollo para controlar enfermedades y para combatir insectos que puedan afectar a la agricultura o a los seres humanos como el transmisor de la malaria (la malaria mata a varios millones de personas al año, más que el SIDA).

12.6.2. Pesticidas organofosforados y carbamatos

Los compuestos organofosforados y carbamatos presentan la ventaja de no ser tan persistentes como los derivados clorados, si bien son más tóxicos para el ser humano. Por tanto, el problema no está resuelto y se está llevando a cabo un gran esfuerzo en la investigación de nuevos agentes. Los pesticidas más modernos no contienen cloro, que es evidentemente positivo como se verá a continuación, pero no lo bastante, por dos razones: los pesticidas que no son organoclorados a veces pueden ser persistentes y tienen una toxicidad de 10 a 100 veces mayor, y los compuestos organoclorados todavía se utilizan en países en vías de desarrollo.

Los **pesticidas organofosforados** han sido utilizados en algunos países como armas químicas, siendo conocidos como «gases de guerra» o «gases nerviosos» por sus efectos sobre el sistema nervioso central. Entre ellos se encuentran el tabún, el somán y el sarín, siendo este último utilizado por grupos terroristas en el metro de Tokio en 1995. Entre los compuestos organofosforados más utilizados se encuentran el malatión, el paratión y el diclorvós, cuyas estructuras se muestran en la Figura 12.6.

	Estructura general	Ejemplo especifico	
Fosfatos	$R-O-P(=O)(OCH_3)-OCH_3$	R= $-CH=CCl_2$	Diclorvós
Fosforotioatos	$R-O-P(=S)(OCH_2CH_3)-OCH_2CH_3$	R= $-C_6H_4-NO_2$	Paratión
Fosforoditioatos	$R-S-P(=S)(OCH_3)-OCH_3$	R= $-CH(CH_2-C(=O)OC_2H_5)-CH_2-C(=O)OC_2H_5$	Malatión

FIGURA 12.6. Tipos estructurales de insecticidas organofosforados.

Los **carbamatos** son derivados de ésteres del ácido carbámico y entre ellos se encuentran el proposur y el carbaril (Fig. 12.7) utilizados principalmente en hogares, jardines y agricultura. Los efectos tóxicos producidos por los carbamatos son similares a los de los organofosforados, sin

embargo, la duración de la toxicidad aguda es menor, ya que su metabolización es más rápida.

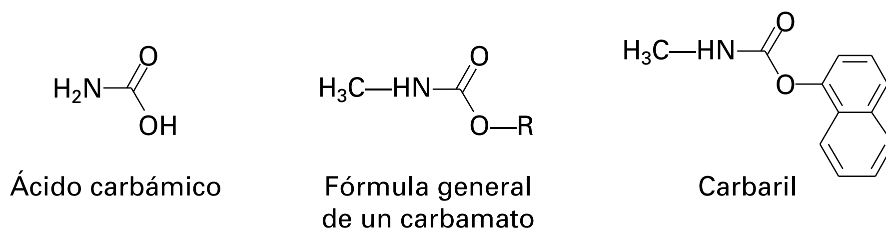


FIGURA 12.7. Tipos estructurales de insecticidas tipo carbamatos.

¿Cómo empezará la retirada?

Como se ha visto en el tema anterior se han tomado medidas drásticas al respecto eliminando el uso de muchos pesticidas. De hecho, ya está prohibida la comercialización de un número reducido de los mismos, aunque se espera que después de este primer paso, y contando con los avances en el descubrimiento de nuevos pesticidas o nuevas técnicas que no afecten tan directamente la salud humana, se irá prohibiendo un número mayor.

Hoy en día se están utilizando insecticidas de origen natural como las **piretrinas** que se degradan con mayor facilidad, o derivados sintéticos de ellas como los **piretroides**.

Un ejemplo de retirada de pesticidas lo representa la agricultura ecológica también denominada biológica u orgánica. Es conocido que los plaguicidas son el soporte principal de los monocultivos, son el mecanismo que permite sembrar inmensas extensiones sólo con maíz, algodón o soja, una situación muy antinatural y muy vulnerable a las plagas. Además, los plaguicidas son caros y peligrosos, y estas son algunas de las razones que explican el auge creciente de la agricultura ecológica. En los países industrializados, la producción ecológica (que no usa ningún plaguicida sintético) es el mercado que más crece dentro del sector agrícola. La agricultura biológica y otras prácticas de bajo uso de plaguicidas normalmente involucran una gestión más cuidadosa de la tierra y cultivos más diversos e intercalados, que tienden a tener menores problemas de plagas que los monocultivos convencionales.

Otra alternativa al uso de plaguicidas es el desarrollo de los alimentos transgénicos, o la utilización de **bioinsecticidas** que son agentes patógenos específicos que atacan a los insectos y otros artrópodos, es decir actúan de forma selectiva sobre determinados organismos.

12.7. PLÁSTICOS

El vocablo plástico deriva del griego *plastikos*, que se traduce como moldeable. Los primeros plásticos se obtuvieron por modificación de productos naturales, como por ejemplo, el papel de celuloide que deriva de la celulosa por reacción con ácido nítrico. La investigación sobre la transformación de productos naturales en otros con propiedades útiles condujo a una revolución en la síntesis de compuestos, descubriéndose toda una serie de productos poliméricos o polímeros, lo que supuso un hito que puede ser comparable al que tuvo lugar en épocas prehistóricas con el hierro y el bronce.

¿Qué es un plástico?

Los polímeros también llamados macromoléculas pueden adicionar ciertas sustancias (aditivos) que modifican sus propiedades y pueden ser comercializados. Estos últimos son los denominados **plásticos**.

La producción y consumo de los plásticos va en aumento debido a las buenas prestaciones que presentan. Son ligeros, resistentes, tanto mecánica como químicamente, no sufren corrosión, son baratos, moldeables, duraderos, etc. Están presentes en toda una gama de materiales utilizados en la vida cotidiana. En España se producen al año unos 3 millones de toneladas de diferentes plásticos, y la producción mundial sobrepasa los 100 millones de toneladas.

¿Por qué los plásticos contaminan el medio ambiente?

Los plásticos, al ser productos sintéticos que se les ha conferido la propiedad de ser resistentes, son prácticamente inalterables a las condiciones medioambientales y por lo tanto no desaparecen, o mejor dicho, no son biodegradables. Además, en el caso de estar depositados en vertederos, su permanencia en ellos es superior a la de otros materiales, por lo que ésta es acumulativa. Por ello, el gran mito negativo de los materiales plásticos es la repercusión de sus residuos, ya que, por ejemplo, la incineración de plásticos como el PVC produce dioxinas y furanos, y el PVC está presente en todo tipo de residuos, ya sean industriales o domésticos.

Sin embargo, campañas ciudadanas, junto con investigación y desarrollo, han derivado en un tratamiento más eficaz de estos residuos para paliar de manera progresiva su impacto medioambiental.

12.7.1. Polimerización

Los **polímeros** son compuestos de naturaleza orgánica, es decir, están formados por átomos de carbono unidos entre sí un gran número de veces. Forman cadenas largas, como consecuencia de la capacidad que tiene el átomo de carbono para enlazarse consigo mismo. También se encuentran presentes otros elementos, como hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, silicio, fósforo, azufre y cloro entre otros.

TABLA 12.4. Diferentes tipos de manómeros y el correspondiente polímero

Monómeros		Polímeros
Eteno	$H_2C{=}CH_2$	Polietileno $-[CH_2-CH_2]_n-$
Cloruro de vinilo	$H_2C{=}CHCl$	Policloruro de vinilo $-[CH(Cl)-CH_2]_n-$
Fenileteno	$H_2C{=}CH-C_6H_5$	Poliestireno $-[CH(C_6H_5)-CH_2]_n-$
Acrilato de metilo	$H_2C{=}CH-CO_2CH_3$	Policrilato de metilo $-[CH(CO_2CH_3)-CH_2]_n-$
Tetrafluoroeteno	$F_2C{=}CF_2$	Teflón $-[CF_2-CF_2]_n-$
Ácido adípico Hexametilendiamina	$HOOC-(CH_2)_4-COOH$ $H_2N-(CH_2)_6-NH_2$	Nylon 6,6 (poliamida) $-[NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_4-CO]_n-$
Ácido tereftálico Etilenglicol	$HOOC-C_6H_4-COOH$ $OH-(CH_2)_2-OH$	Politereftalato de etileno (poliester) $-[OC-C_6H_4-CO-O-(CH_2)_2-O]_n-$

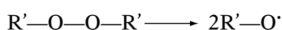
Los compuestos simples que dan origen a los polímeros se denominan monómeros. Hay dos tipos de monómeros las olefinas o alquenos, y los compuestos orgánicos que presentan en su estructura más de una función como carboxilo (COOH), alcohol (OH), amino (NH_2), etc. En la Tabla 12.4 se muestran ejemplos de ambos tipos de monómeros.

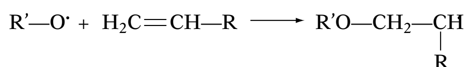
Un polímero se representa indicando la unidad que se repite entre paréntesis y una n como subíndice, que indica un gran número de unidades. Así el polietileno es: $—(CH_2—CH_2)_n—$.

Las reacciones de polimerización tienen gran interés, puesto que son la base para la obtención de plásticos y fibras. Son reacciones de poliadición que pueden ser catalizadas por radicales libres, cationes o aniones.

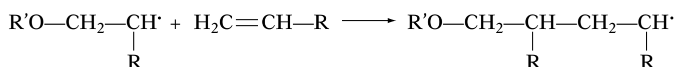
Una propiedad muy interesante que presentan los alquenos, es su capacidad para unirse entre sí para formar polímeros. Una polimerización muy común de los alquenos es la catalizada por radicales libres, denominada **polimerización radicalaria**. La reacción se inicia con un catalizador o un iniciador tal como el oxígeno o un peróxido, sigue la etapa de propagación que es donde se forma el polímero y la reacción acaba en la etapa de terminación que puede producirse por desproporción o por acoplamiento de dos radicales.

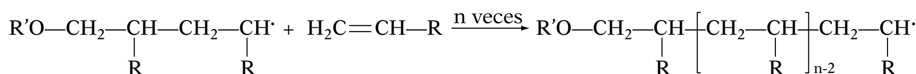
Iniciación



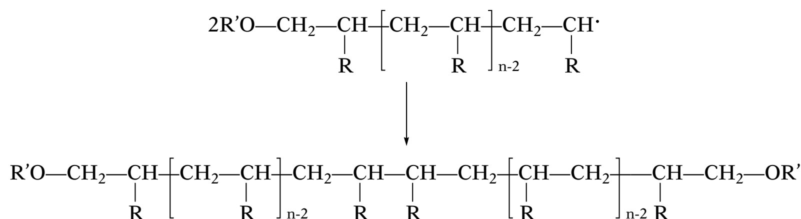


Propagación

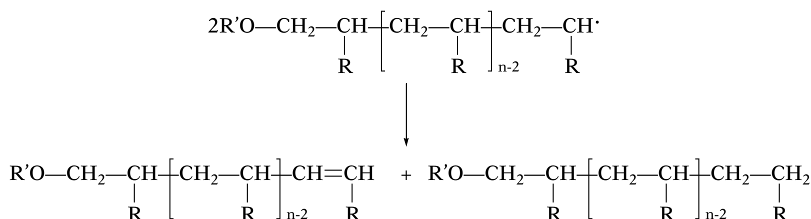




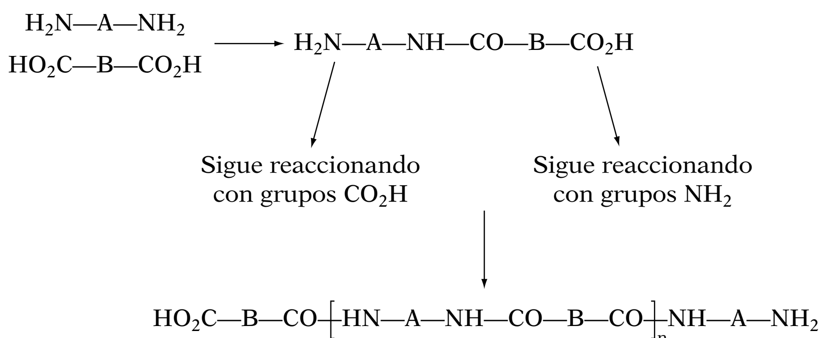
Terminación por acoplamiento



Terminación por desproporción



También se forman polímeros por policondensación, los monómeros en este caso son compuestos difuncionales y se eliminan pequeñas moléculas como por ejemplo, agua.



Las materias primas para la obtención de polímeros proceden en su mayoría del petróleo (ver Tema 8).

12.7.2. Cloruro de polivinilo, PVC

El **cloruro de polivinilo**, **PVC**, se forma por polimerización del cloruro de vinilo ($CH_2 = CHCl$) y su fórmula se puede representar como —$(CH_2—CHCl)_n$—. Obtenido directamente es un sólido amorfo, y para las distintas aplicaciones se le adicionan aditivos con el fin de mejorar sus propiedades. Es uno de los polímeros más utilizados, es lo que denominamos *plástico* y tenemos múltiples ejemplos de su uso en la vida cotidiana: bolsas, botellas, recubrimientos eléctricos, juguetes, etc. Actualmente es el sustituto del aluminio utilizado en ventanas.

El PVC no se biodegrada y puede tardar hasta 400 años en descomponerse en un vertedero. Su reciclaje es muy costoso debido a la gran variedad de aditivos diferentes que presenta, algunos de ellos muy tóxi-

cos como el plomo o el cadmio y otros metales pesados, parafinas cloradas, biocidas o ftalatos (los ftalatos son contaminantes hormonales, es decir, afectan al sistema hormonal). Los aditivos pueden suponer más del 50% del peso final.

El plástico de PVC utilizado para envolver alimentos, puede llegar a contaminarlos por la migración del plastificador dioctiladipato (DOA). También las botellas de PVC de agua mineral pueden presentar problemas, sobre todo si han estado abiertas y en contacto con la radiación solar, y, además, los microbios pueden reproducirse mejor y más rápidamente que en los envases de vidrio, y los juguetes de PVC no son nada recomendables para los niños, debido a los peligros de los plastificadores como el di-2-etilhexilftalato (DEHP).

La producción mundial de PVC es de unos 20 millones de toneladas y su empleo va destinado a muy diversos usos como envases, tuberías, cables, suelos, recubrimientos etc. El 14% de los 1,6 millones de toneladas de plástico que van a la basura son incinerados. Solo en España se incineran cerca de 50.000 toneladas de PVC al año. La incineración de 1 Kilogramo de PVC produce hasta 50 microgramos de dioxinas, cantidad capaz de provocar cáncer a 50.000 animales de laboratorio.

El PVC es la fuente del 80% del cloro que va a las incineradoras municipales de residuos y de casi todo el cloro en las incineradoras de residuos médicos (éstas son las segunda causa de emisión de dioxinas, después de las incineradoras municipales). La incineración del PVC forma cloruro de hidrógeno (HCl), sustancia venenosa y corrosiva de difícil y costosa eliminación, y al final siempre quedan cenizas con metales pesados y otros aditivos, que deben ir a parar a vertederos especiales para residuos tóxicos y peligrosos. Igualmente en caso de incendio, el PVC es extremadamente peligroso, pues el humo contiene cloruro de hidrógeno, productos organoclorados, furanos y dioxinas.

Una prioridad de la nueva economía química debe ser, por consiguiente, la eliminación del PVC, que es cloro en un 45 por ciento del peso, y su sustitución por materiales libres de cloro.

Alternativas para eliminar residuos plásticos

La totalidad de los usos del PVC son fácilmente sustituibles por otros productos y materiales, como vidrio, caucho, metal, madera u otros plásticos menos tóxicos, como el polietilentereftalato (PET), el polipropileno o el polietileno. Inicialmente los sustitutos pueden ser algo más caros que el PVC, pero incluso una demanda incipiente podría generar rápidamen-

te una economía de escala. Las perspectivas del mercado ya han llevado a uno de los mayores productores en el mundo a empezar a planificar la sustitución de PVC por plásticos libres de cloro.

En varios países y en numerosas ciudades crecen las iniciativas para eliminar el PVC, que tarde o temprano será prohibido, y pasará a la triste historia junto al DDT, los PCBs y los CFCs. El debate sobre los contaminantes orgánicos persistentes debería servir para avanzar hacia una producción industrial limpia, en la que el cloro no tenga lugar.

Una alternativa para el tratamiento del problema de los residuos plásticos es la fabricación de polímeros degradables por el medio ambiente. La dificultad que presenta esta alternativa es que, cuando se fabrican polímeros sintéticos degradables, se elimina su durabilidad, que constituye una de sus principales características para competir en el mercado con otros materiales duraderos, tales como el vidrio y el aluminio.

Otro inconveniente, casi superado, es la posibilidad de que la degradación pueda dar lugar a productos de reacción que puedan causar problemas al medio ambiente. Por ejemplo, los residuos tóxicos de la degradación de algunos polímeros han causado problemas de contaminación de agua.

Hay cuatro rutas principales de degradación de polímeros por el medio ambiente: fotodegradación, biodegradación, hidrólisis y oxidación. Es la propia estructura de los polímeros la que determina si son degradables o no. La velocidad exacta está también condicionada por la morfología específica del artículo fabricado, la cual a su vez depende de los procesos de fabricación mediante extrusión, inyección o conformado.

Los polímeros degradables deben tener un tiempo de vida razonable para poder usarse en su aplicación inicial; las bandejas o las bolsas de plástico no pueden empezar a degradarse antes de completar su servicio. Por ello los polímeros degradables se diseñan de forma que, normalmente, su degradación se dispara mediante un agente externo, como por ejemplo, la exposición a la radiación ultravioleta de la luz solar.

Otra aproximación similar es el desarrollo de polímeros biodegradables, cuya degradación se inicia mediante microorganismos del suelo, tanto bacterias como hongos, siendo procesos complejos. Pueden usarse polímeros sintéticos baratos como base para añadirles componentes fotooxidables o biodegradables, cambiando la estructura con la introducción de puentes o nudos oxidables o hidrolizables, usándose en algunos casos polímeros naturales o derivados, o bien se pueden sintetizar nuevas estructuras hidrolizables a la medida de cada necesidad.

Los polímeros más susceptibles de sufrir hidrólisis y oxidaciones enzimáticas incluyen poliésteres alifáticos, poliuretanos, polialcohol vinílico y poliacetato de vinilo. Estas familias de polímeros hace años que se usan en el área sanitaria, en aplicaciones tales como implantes y suturas absorbibles, o bien como implantaciones de matrices que liberan medicamentos de forma controlada.

Actualmente se están desarrollando materiales similares en aplicaciones tales como embalajes y envases, con la intención de sustituir a los polímeros no degradables que se usan en este sector.

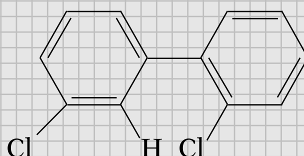
Ejercicios de autocomprobación

1. En el análisis de combustión de un compuesto orgánico fue utilizada sosa para absorber el CO_2 producido. Explicar esta reacción en términos de la teoría de ácidos de Lewis.

2. Deducir dos posibles combinaciones de dos policlorofenoles, que por pérdida de dos moléculas de HCl, producirán una de 1,2,9-triclorodibenzo-*p*-dioxina.

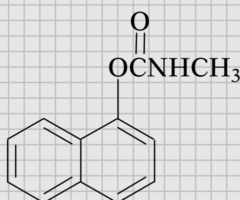
3. Dibujar la estructura de los polímeros formados en condiciones de polimerización en los casos siguientes: a) 2-metilpropeno; b) 2-cloro-1,3-butadieno; c) aminoácido alanina (ácido 2-aminopropanoico)

4. Predecir los furanos que se pueden formar por calentamiento del siguiente bifenilo policlorado:

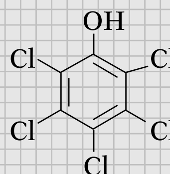


5. Clasificar los siguientes compuestos orgánicos según su estructura:

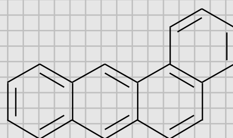
a)



b)



c)



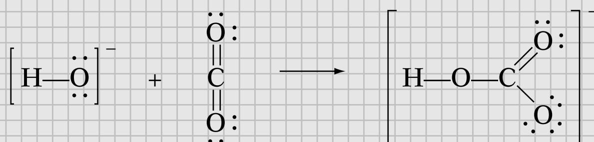
d) $CF_2Cl—CF_3$

Soluciones a los ejercicios de autocomprobación

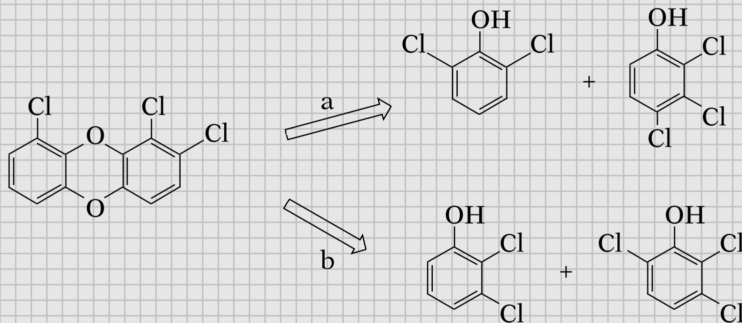
1. La reacción que se produce es la siguiente:



El oxígeno en el ion OH^- tiene tres pares de electrones no compartidos y es así una base de Lewis. Para entender como el CO_2 actúa como ácido, se observa que el carbono del CO_2 tiene hibridación *sp*, y pasa a sp^2 en el HCO_3^-, por lo que un orbital se hace disponible para aceptar el par electrónico de la base.



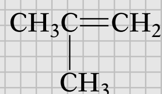
2. Las posibles soluciones serán:



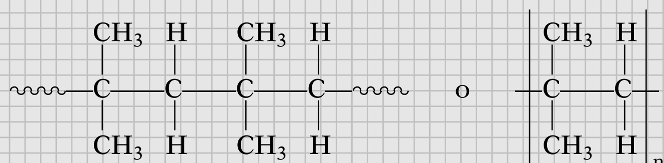
a) 2,6-diclorofenol con el 2,3,4-triclorofenol.

b) 2,3-diclorofenol y el 2,3,6-triclorofenol.

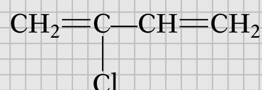
3. *a)* La fórmula del monómero es:



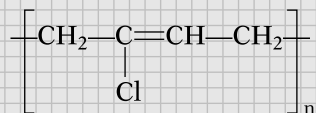
por tanto, el polímero tendrá la estructura siguiente:



b) La fórmula del monómero implicado es:

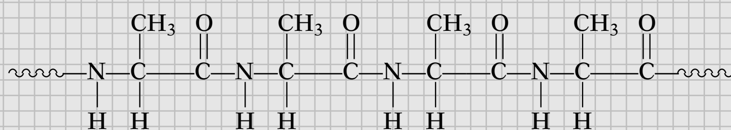


por tanto, el polímero tendrá la estructura siguiente:

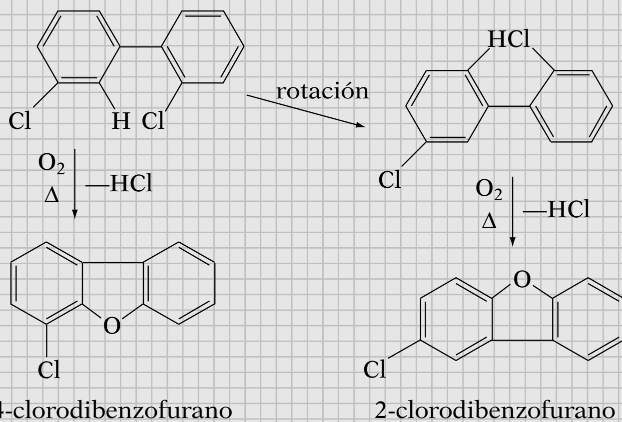


Neopreno

c) Se produce agua por condensación a partir del H del grupo amino de una molécula y del OH del grupo ácido de la molécula más próxima:



4.



5. *a)* Insecticida tipo carbamato (Carbaril).

b) Compuesto policlorado (Pentaclorofenol) (Herbicida).

c) Hidrocarburo aromático polinuclear (Benzantraceno).

d) Clorofluorocarbono (CFC-115).

BIBLIOGRAFÍA

QUÍMICA GENERAL

BRADY, J. E.: *Química Básica: principios y estructura.* 2.ª edición, Ed. Limusa, México, 1999.

BROWN, T. L., LEMAY, H. E. y BURSTEN, B. E.: *Química. La Ciencia Central*. 11.ª edición, Prentice Hall, México, 2008.

CABILDO, P. y ESCOLÁSTICO, C.: *500 Preguntas de test, cuestiones y problemas.* Ed. McGraw-Hill, 2011.

CHANG, R.: *Química*. 10.ª edición, Ed. McGraw-Hill. México, 2010.

DAUB, G. W. y SEESE, W. S.: *Química*. 7.ª edición, Ed. Prentice Hall, México, 1996.

EBBING, D. D.: *Química General*, 5.ª edición, Ed. McGraw-Hill, Madrid, 1997.

ESTEBAN, S. y NAVARRO, R.: Unidades Didácticas, *Química General*. 5.ª edición, Ed. UNED, Madrid, 1996 (cod. 0713409134).

KOTZ, J. C., TREICHEL, P. M. y HARMAN, P. A.: *Química y Reactividad Química.* 5.ª edición, Ed. Thomson, 2003.

MOORE, J. W., STANITSKI, C. L., KOTZ, J. C., JOESTEN, M. D. y WOOD, J. L.: *El Mundo de la Química.* Addison Wesley, 2.ª edición, 2000.

PETRUCCI, R. H., HARWOOD, W. S. y HERRING, F. G.: *Química General. Enlace químico y estructura de la materia*. 10.ª edición, volúmenes I y II, Ed. Pearson Educación, S. A., Madrid, 2011.

UMLAND, J. B. y BELLAMA, J. M.: *Química General.* 3.ª edición, Ed. Thomson, 2000.

WHITTEN, K. W., DAVIS, R. E. y PECK, M. L.: *Química General*. 5.ª edición, Ed. McGraw-Hill, Madrid, etc., 1998.

QUÍMICA AMBIENTAL

ANASTAS, P. T. y WARNER, J. C.: *Green Chemistry. Theory and practice*. Oxford University Press, 1998.

AZNAR, A.: *Técnica de Aguas. Problemática y tratamiento*. 2.ª edición, Ed. Alción, Madrid, 1997.

BAIRD, C.: *Química Ambiental*. Ed. Reverté, 2001.

— *Environmental Chemistry*. W. H. Freeman and Company, 1995.

BIERNA, T. J. y WATERSTRAAT Jr., F. L.: *Chemical Management*. Ed. John Wiley and Sons, inc., 2000.

CABILDO, P., LÓPEZ, C. y SANZ, D.: *Química Básica del Medio,Ambiente*. Ed. UNED, Madrid, 2002 (cod. 86148E01A02).

CALVO, D., MOLINA M. T. y SALVACHÚA, J.: *Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente.* Ed. McGraw-Hill, Madrid, 1999.

CARSON, R.: *Silent Spring*. Houghton-Mifflin, Boston, 1962.

— *Primavera silenciosa*. Editorial Crítica, Barcelona, 2000. Edición española del libro anterior.

CLIMENT, M. S.: *Aspectos Químicos de la Contaminación Atmosférica.* Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba, 1996.

CONTRERAS, A.: *Introducción al Estudio de la Contaminación y su Control*. Ed. UNED, Madrid, 1993.

DICKSON, T. R.: *Química. Enfoque ecológico*. Ed. Limusa, Grupo Noriega Editores, Méjico, 1992.

DOMÉNECH, X.: *Química Atmosférica. Origen y efectos de la contaminación*. 3.ª edición, Miraguano Ediciones, 2000.

— *Química del Suelo. El impacto de los contaminantes*. 3.ª edición, Miraguano Ediciones, 2000.

— *Química Ambiental. El impacto ambiental de los residuos*. 3.ª edición, Miraguano Ediciones, 1997.

— *Química de la Hidrosfera. Origen y destino de los contaminantes.* Miraguano Ediciones, 1995.

DREVER, J. I.: *The Geochemistry of Natural Waters. Surface and groundwater environments*. 3.ª edición, Prentice Hall, 1997.

GÓMEZ, R. y GIL, J. R.: *Los Plásticos y el Tratamiento de Residuos.* Ed. UNED, colección Aula abierta, Madrid, 1997.

MCNEIL, J. R.: *Algo Nuevo bajo el Sol. Historia Medioambiental del mundo en el siglo XX.* Ed. Alianza, S. A., Madrid, 2003.

MANAHAN, S. E.: *Fundamentals in Environmental Chemistry.* 2.ª edición, Ed. Lewis publishers, 2000.

— *Environmental Chemistry*. 6th Edition, Lewis Publ., Boca Raton, 1994.

NEBEL, B. J. y WRIGHT, R. T.: *Environmental Science. The way the world works*. Ed. Prentice Hall, International Editions, 1996.

NIERENBERG, D.: *Fertilidad Tóxica.* World Watch, n.º 13, 2001.

O'NEIL, P.: *Environmental Chemistry*. Ed. Chapman & Hall, New York, 1994.

SPIRO, T. G. y STIGLIANI, W. M.: *Química Medioambiental*. Ed. Pearson Prentice Hall, 2004.

OROZCO, C., y col.: *Contaminación Ambiental. Una visión desde la Química*. Ed. Thomson, 2003.

— *Contaminación Ambiental. Cuestiones y problemas resueltos*. Ed. Thomson, 2003.

PLATT MCGINN, A.: *Los Contaminantes Orgánicos Persistentes*, *World Watch*. N.º 10, 2000.

REBOLLO, L.: *Ciencias de la Tierra y del Medio Ambiente*. Colección Pautas, n.º 7, Universidad de Alcalá, 1998.

SANTAMARTA, J.: *El cierre de Chernóbil no acaba con la pesadilla nuclear, World Watch*. n.º 13, 2001.

SAWYER, C.N., MCCARTY, P. L. y PARKIN, G. F.: *Química para Ingeniería Ambiental*. Ed. McGraw-Hill, Bogotá, 2001.

SPIRO, T. G. y STIGLIANI, W. M.: *Química Ambiental*. 2.ª edición, Ed. Pearson Educación, S. A., Madrid, 2003.

TYLER, G.: *Introducción a la Ciencia Ambiental*. Ed. Thomson-Paraninfo, 2002.

ÍNDICE DE TÉRMINOS

A

B

C

D

E

H

I

K

L

M

N

O

P

R

T

U

V

W

Z

El presente texto está enfocado al estudio de los principales conceptos sobre los compuestos químicos como son su estructura, sus propiedades físicas y su comportamiento, para continuar aplicando los conocimientos adquiridos sobre las reacciones, el transporte y los efectos de las especies químicas en el agua, en el suelo y en la atmósfera.

Al mismo tiempo el texto va conduciendo al lector hacia la resolución activa de los diferentes problemas ambientales existentes en la actualidad, y se destaca que la gran mayoría de los compuestos químicos proporcionan muchos más beneficios que perjuicios.

A través del libro se pretende transmitir el sentimiento de conservación de nuestro bien más preciado: el Medio Ambiente.

Las autoras son Doctoras en Ciencias Químicas y profesoras del Departamento de Química Orgánica y Bio-Orgánica de la UNED. Su labor docente se centra en asignaturas de las licenciaturas de Ciencias Químicas, Ciencias Ambientales y Ciencias Físicas, así como del programa de doctorado de Química Orgánica. Su labor investigadora se desarrolla fundamentalmente en la UNED y también en universidades y centros de investigación españoles y extranjeros. Fruto de esta labor son las numerosas publicaciones en revistas nacionales e internacionales de alto índice de impacto. Así mismo, son autoras de diversos materiales didácticos específicos de la enseñanza a distancia.





60106UD01A01